



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi

**Author:** Anna Maroń

**Citation style:** Maroń Anna. (2015). Właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Uniwersytet Śląski  
Instytut Chemii**

**Rozprawa doktorska**

**Właściwości luminescencyjne fosfinowych  
związków koordynacyjnych rutenu(II)  
z ligandami N-heteroaromatycznymi**

**mgr Anna Maroń**

**promotor: dr hab. Jan G. Malecki**

**Katowice, 2015**

*Pragnieniem moim jest, aby niniejsza praca była nie tylko zbiorem suchych faktów, lecz również wyrażała dążenie do zdobycia wiedzy oraz potrzebę zrozumienia świata, które to leżą u podstaw wszelkiej pracy badawczej. Żywię głęboką nadzieję, iż poprzez wyzwania, które postawiłam sobie w czasie trwania studiów doktoranckich, stanę się lepszym człowiekiem. Nie byłoby to możliwe, gdyby nie szczególnie ciepła atmosfera, panująca w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego oraz wsparcie ze strony najbliższych i przyjaciół.*

*W tym miejscu pragnę przede wszystkim złożyć serdeczne podziękowania Panu dr hab. Janowi Małeckiemu za to, że sam również podjął wyzwanie prowadzenia mnie, jako opiekun i promotor studiów doktoranckich. Podczas ich trwania wykazał się ogromnymi pokładami cierpliwości i zrozumienia oraz stanowił źródło motywacji. Obecny kształt pracy, jak również wiele spośród moich osiągnięć, nie miałyby szansy ziścić się bez jego inspiracji.*

*Pracę tą dedykuję dwóm najbliższym mi osobom, mianowicie mojemu mężowi, Radosławowi oraz mojej mamie, Zofii, których miłość i oddanie nadaje sens wszystkim działaniom, jakie podejmuje, a także których obecność uczyniła wysiłek włożony w powstanie tej pracy wartościowym.*

*Anna Maroń*

## Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ:	5
1 WSTĘP	9
2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA	12
2.1 Zjawisko luminescencji w chemii koordynacyjnej	12
2.1.1 Różnorodność emisyjnych stanów wzbudzonych w związkach koordynacyjnych metali przejściowych	12
2.1.2 Rola centrów metalicznych w procesach luminescencyjnych	18
2.1.3 Ligandy a właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych	19
2.2 Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych rutenu(II)	21
2.2.1 Model właściwości luminescencyjnych na przykładzie kationu tris(bipirydyna)rutenu(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	22
2.2.2 Przegląd związków koordynacyjnych rutenu(II) o właściwościach luminescencyjnych	23
2.3 Fosfinowe związki koordynacyjne rutenu(II) – struktura, właściwości i zastosowanie	29
2.4 Przegląd zastosowanych ligandów N-heterocyklicznych	37
2.4.1 Ligandy pochodne pirydyny	37
2.4.2 Ligandy pochodne imidazolu	42
2.4.3 Ligandy pochodne chinoliny	46
3 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	49
3.1 Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych	49
3.2 Synteza fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)	50
3.2.1 Synteza $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oraz $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	50
3.2.2 Synteza związków $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ( $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCO}^-$ )	51
3.2.3 Synteza $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ )	52
3.2.4 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II) z N,O-donorowymi pochodnymi karboksylowymi różnych pierścieni heterocyklicznych jako ligandami	54
3.2.5 Synteza chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi	62
3.2.6 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II) z 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyną	65
3.3 Metody analizy fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)	66

3.3.1	Analiza rentgenostrukturalna .....	66
3.3.2	Charakterystyka spektroskopowa (FT-IR, NMR, UV-VIS) .....	67
3.3.3	Badania luminescencyjne .....	67
3.3.4	Obliczenia kwantowo-mechaniczne .....	68
4	PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ .....	69
4.1	Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II) .....	69
4.2	Charakterystyka strukturalna i spektroskopowa otrzymanych związków koordynacyjnych rutenu(II) .....	71
4.2.1	Struktura cząsteczkowa $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCO}^-$ ), $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ ) ..	71
4.2.2	Związki koordynacyjne rutenu(II) z ligandami N,X-donorowymi .....	75
4.2.3	Chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne rutenu(II) z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi .....	88
4.3	Struktura elektronowa .....	94
4.4	Widma elektronowe i właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) .....	99
4.4.1	Absorpcyjne widma elektronowe .....	99
4.4.2	Emisyjne widma elektronowe – właściwości luminescencyjne .....	106
5	Podsumowanie .....	125
6	Bibliografia: .....	128
7	ŻYCIORYS I DOROBK NAUKOWY .....	136
8	MATERIAŁY DODATKOWE .....	140

## WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ:

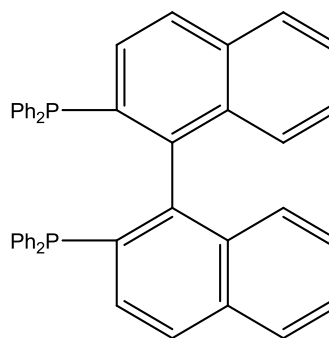
**ACN** acetonitryl

**bpy** 2,2'-bipirydyna

**4,4'-bpy** 4,4'-bipirydyna

**bimH** kwas 1H-benzimidazolo-2-karboksylowy,

**binap** 2,2'-bis(difenylofosfino)-1,1'-dinaftalen



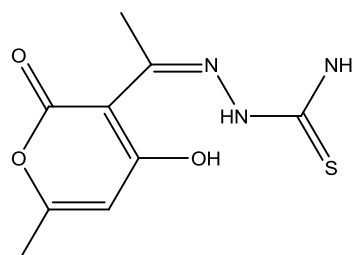
**bzimpy** 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyna

**chmequinolac** kwas 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy

**dcbpy** 4,4'-dikarboksy-2,2'-bipirydył

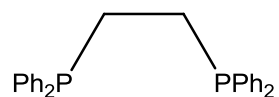
**DCM** dichlorometan

**dhatc** 2-[1-(4-hydroksy-6-metylo-2-okso-2H-pirano-3-ylo)etylideno]hydrazynokarbotioamid



**diphos**

1,2-bis(difenylfosfino)etan

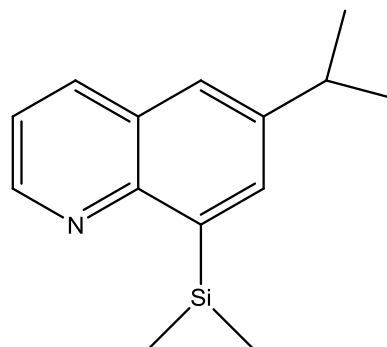


**dmequinolac**

kwas 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowy

**dmiprsiqn**

8-(dimetylosilylo)-6-(propan-2-ylo)chinolina



**dnmequinol**

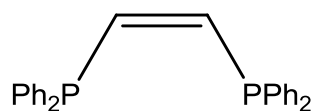
8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinolina

**dpp**

2,9-difenylo-1,10-fenantrolina

**dppene**

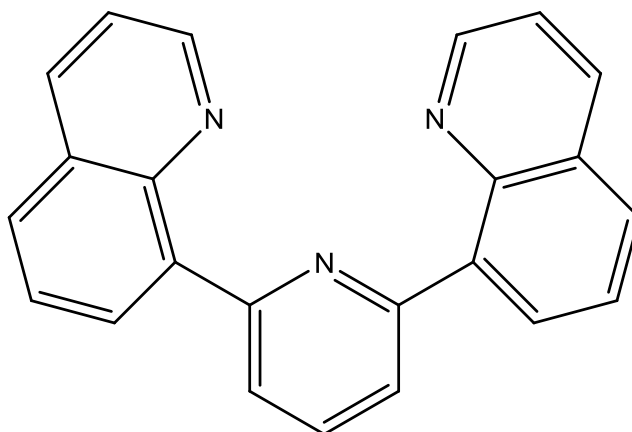
1,2-bis(difenylofosfino)etylen

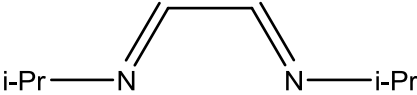


**dqp**

2,6-bis(chinolin-8-ylo)pirydyna

\* 8,8'-pirydyn-2,6-diylodichinolina



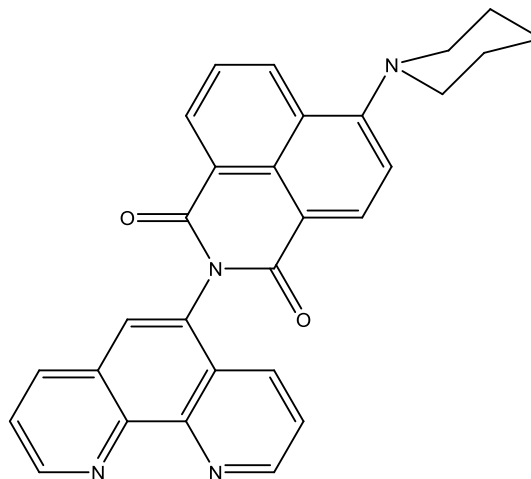
<b>imdc</b>	kwasy imidazolo-4,5-dikarboksylowe
<b>iPr-DAB</b>	<i>N,N'</i> -diizopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien
	
<b>isoquinH</b>	kwasy izochinolino-1-karboksylowe
<b>MeimH</b>	kwasy 1-metylo-1H-imidazolo-2-karboksylowe
<b>mequinol</b>	8-hydroksy-2-metylochinolina
<b>mor</b>	morfolina
<b>nbpy</b>	4-(4-nitrobenzyl)pirydyna
<b>NH<sub>2</sub>py</b>	4-aminopirydyna
<b>3-OHpicH</b>	kwasy 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowe
<b>6-OHpicH</b>	kwasy 6-hydroksypirydyno-2-karboksylowe
<b>phen</b>	1,10-fenantrolina
<b>pip</b>	piperydyna
<b>pirpy</b>	4-pirolidynopirydyna



**PNI-phen**

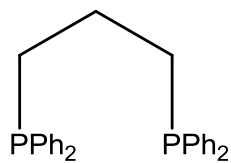
N-(1,10-fenantrolino)-4-(1-piperydynylo)naftaleno-1,8-dikarboksyimid

\* 2-(1,10-fenantrolin-5-ylo)-6-(piperydin-1-ylo)-1*H*-benzo[*de*]izochinolino-1,3(2*H*)-dion



**prophos**

1,3-bis(difenylofosfino)propan



**py**

pirydyna

**quinH**

kwask chinolino-2-karboksyłowy

**TFA**

anion kwasu trifluorooctowego



**THF**

tetrahydrofuran

**tpy**

2,2':6',2''-terpirydyna

\* *nazwa systematyczna podana obok nazwy zwyczajowej*

# 1 WSTĘP

Tematyka pracy obejmuje obszar wspólny dla chemii koordynacyjnej i spektroskopii molekularnej, a koncentruje się na zjawisku luminescencji koordynacyjnych związków rutenu(II). Dlatego szczególny nacisk jest położony na budowę cząsteczkową, jej wpływ na strukturę elektronową i związaną z nią naturę stanów wzbudzonych. Takie podejście umożliwia dyskusję na temat korelacji pomiędzy strukturą a właściwościami luminescencyjnymi w badanej grupie fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II).

Luminescencją nazywamy zdolność każdego ciała do nietermicznej emisji promieniowania na drodze przejść elektronowych. Każde ciało w przyrodzie dąży do osiągnięcia minimum energetycznego, który określa się jako stan podstawowy. Dostarczenie energii powoduje przejście od stanu podstawowego do stanu wzbudzonego, skąd nadwyżka energii dostarczona do układu może zostać wypromieniowana na drodze inkadescencji bądź luminescencji. Źródła wzbudzenia prowadzące w efekcie do luminescencji mogą być różne, a dokonując podziału ogółu zjawisk określonych jako luminescencja, wyróżniono w oparciu o źródło wzbudzenia: fotoluminescencję, elektroluminescencję, chemiluminescencję, bioluminescencję, termoluminescencję, sonoluminescencję, radioluminescencję, triboluminescencję [1]. Ponadto należy mieć na uwadze, że czas, podczas którego ciała przebywają w stanie wzbudzonym (czas życia stanu wzbudzonego) może być różny, stąd wyróżnia się fluorescencję oraz fosforescencję. Z uwagi na reguły wyboru, jakimi rządzą się przejścia elektronowe można stwierdzić, że fluorescencja jest to emisja promieniowania, która odbywa się na drodze spinowo dozwolonych przejść promienistych, a fosforescencja ma miejsce wówczas, gdy stan podstawowy i wzbudzony różnią się multipletowością.

Postęp, jaki dokonał się w zakresie badania zjawisk luminescencyjnych w drugiej połowie XX w. oraz w pierwszej dekadzie bieżącego stulecia, doprowadził do rozwoju wiedzy na temat szerokiej gamy różnorodnych luminoforów, które zasadniczo podzielić można na trzy główne grupy: fluorofory organiczne, związki lantanowców oraz związki koordynacyjne metali przejściowych. Zainteresowanie chemii koordynacyjnej w tym względzie dotyczy dwóch ostatnich grup. Przy czym rozróżnienie pomiędzy nimi nie jest przypadkowe. Natura stanów wzbudzonych odpowiedzialnych za emisję tak w pierwszej, jak i drugiej grupie jest inna. Dla związków lantanowców (rozumianych również przez związki koordynacyjne tych metali) emisyjne stany wzbudzone są trypletowe i powstają w wyniku przejść elektronowych  $f \rightarrow f$  lub  $d \rightarrow f$  albo też ma miejsce przeniesienie energii z silnie

absorbującego liganda na jon metalu (*Ligand to Metal Energy Transfer*), które wzmacnia fosforescencję charakterystyczną dla jonów tych pierwiastków [2, 3]. Natomiast w przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych rozróżnienie pomiędzy fosforescencją, a fluorescencją nie jest tak oczywiste na skutek mieszania się stanów singletowych i trypletowych. Pociąga to za sobą kilka konsekwencji w postaci pośrednich czasów życia takich mieszanych stanów wzbudzonych, możliwości komplementarnego wykorzystania w zastosowaniach odmiennych od fluoroforów organicznych oraz związków lantanowców oraz wyzwanie jakie od strony badawczej stawia analiza związków koordynacyjnych metali przejściowych pod kątem właściwości luminescencyjnych.

Jednymi z szerzej poznanych, które stosunkowo wcześniej wzbudziły uwagę naukowców, emisyjnych związków metali przejściowych są związki koordynacyjne rutenu(II). Opracowanie metod syntezy oraz charakterystyka właściwości tych związków są kluczowe w kontekście możliwości ich praktycznego wykorzystania m.in. w dziedzinach takich jak kataliza organiczna, farmaceutyka, inżynieria materiałowa i wpisują się w ogólną tendencję rozwoju chemii koordynacyjnej [4–9]. W badaniach tych podkreśla się istotę oraz skomplikowany charakter zjawisk fotofizycznych i fotochemicznych zachodzących w obrębie związków koordynacyjnych tego metalu. Szczególnie interesujące wydaje się ich zastosowanie w fotochemicznych urządzeniach molekularnych (*photochemical molecular devices* – *PMD*). Te nowoczesne i złożone materiały wymagają zastosowania związków o specyficznych i kontrolowanych na poziomie cząsteczkowym właściwościach, które w oczekiwany sposób zachowują się pod wpływem energii dostarczonej z zewnątrz. Dotychczasowe wyniki badań wskazują, że związki rutenu(II) spełniają wiele spośród tych wymagań i dlatego podejmuje się próby ich wykorzystania, jako domieszek w warstwach emisyjnych materiałów typu OLED, fotouczulaczy w ogniwach słonecznych (*dye-sensitized solar cells* – *DSCC*) czy w procesach sztucznej fotosyntezy (*artificial photosynthesis*) [10 – 15]. W tym miejscu należy też nadmienić liczne zastosowania biofizyczne m.in. jako sensory, sondy DNA czy testy immunologiczne [16 – 20].

Przedmiotem moich badań jest opracowanie metod syntezy oraz charakterystyka strukturalna i spektroskopowa fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) opartych na wyjściowych  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  z ligandami heterocyklicznymi oraz ich pseudohalogenowych analogów jako związków o właściwościach luminescencyjnych. Zastosowane ligandy heteroaromatyczne obejmowały pochodne pirydyny, imidazolu, benzimidazolu i chinoliny, i można je podzielić na jednokleszczowe ligandy N–donorowe oraz dwukleszczowe ligandy N,X–donorowe, gdzie X = N, O.

Dodatkowa modyfikacja środowiska koordynacyjnego, mająca istotny wpływ na właściwości emisyjne, obejmowała też syntezę pseudohalogenowych (cyjanianowych, tiocyjanianowych, azydkowych) analogów badanych związków koordynacyjnych.

Szczegółowe cele badawcze przedstawiają się następująco:

- opracowanie metod oraz synteza fosfinowych związków rutenu(II) z ligandami N-, N,O- i N,N-donorowymi, a w dalszej kolejności synteza ich pochodnych pseudohalogenowych,
- otrzymanie produktów reakcji w formie monokrystalicznej i jednoznaczne określenie ich struktury cząsteczkowej metodą analizy rentgenowskiej,
- badania spektroskopowe w zakresie spektroskopii IR, UV-Vis, NMR i ich dyskusja w połączeniu z wynikami badań strukturalnych,
- określenie struktury elektronowej i interpretacja widm elektronowych z wykorzystaniem obliczeń kwantowo-mechanicznych w teorii DFT i TD-DFT,
- zbadanie właściwości luminescencyjnych otrzymanych związków koordynacyjnych i określenie natury stanów wzbudzonych.

Część teoretyczna pracy ma za zadanie przybliżyć zakres omawianej tematyki, a także wskazać motywy, jakimi kierowałam się przy jej wyborze, jak również określić cele, które przyświecały pracy badawczej. Ze względu na to, że zainteresowanie chemii koordynacyjnej zjawiskiem luminescencji jest bardzo szerokie, ta praca ma przedstawić zarys dostępnej wiedzy, która będzie użyteczna na potrzeby dyskusji wyników badań. Z tego względu zdecydowałam się rozpocząć swoją pracę od omówienia zjawiska luminescencji dla związków koordynacyjnych metali *d*-elektronowych. W ten sposób możliwe było ogólne wskazanie roli, jaką pełnią centra metaliczne, a także skoordynowane ligandy w tworzeniu różnorodnych stanów emisyjnych wzbudzonych związków metali przejściowych. W tym kontekście związki rutenu(II) należą do jednych z lepiej przebadanych, dlatego też drugi rozdział części teoretycznej pracy poświęcony jest przeglądowi opisanych dotychczas układów opartych o jon rutenu(II). W kolejnym rozdziale przystąpiłam do omówienia różnorodności strukturalnej, a także możliwości aplikacyjnych znanych już związków koordynacyjnych otrzymanych w oparciu o zastosowane prekursory. Uzasadnienie badania właściwości luminescencyjnych związków koordynacyjnych metali przejściowych wymaga rozpatrzenia roli ligandów, dlatego część teoretyczną pracy kończę rozdziałem poświęconym zastosowanym przeze mnie ligandom N-heterocyklicznym.

## 2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 2.1 Zjawisko luminescencji w chemii koordynacyjnej

Omówienie właściwości luminescencyjnych związków rutenu(II), wymaga przedstawienia ogólnej charakterystyki związków koordynacyjnych jako potencjalnych luminoforów. Wiele spośród zalet związków rutenu jest bowiem wspólnych dla całej klasy koordynacyjnych związków metali *d*-elektronowych. Należą do nich cechy takie jak: czasy życia emisyjnych stanów wzbudzonych lokujące się pomiędzy czasami życia układów opartych o lantanowce a związkami organicznymi (100 ns– 10  $\mu$ s), znaczna chemiczna i fotochemiczna trwałość, stosunkowo dobra, niektórych z nich, rozpuszczalność w wodzie i zdolność do emitowania światła spolaryzowanego.

Wspominałam już o różnorodności tworzących się stanów wzbudzonych w związkach koordynacyjnych metali przejściowych [2, 21]. Emisyjnie aktywne stany wzbudzone związków koordynacyjnych mogą być zarówno singletowe jak i trypletowe. W odpowiednich warunkach mamy zatem do czynienia ze zjawiskiem fluorescencji lub fosforescencji. Rozszerzenie zjawisk radiacyjnej relaksacji na procesy fosforescencji jest jedną z możliwości zwiększenia atrakcyjności materiałów luminescencyjnych. W przypadku połączeń koordynacyjnych metali *4d*- i *5d*-elektronowych sprzężenie spinowo-orbitalne przyczynia się do mieszania stanów singletowych z trypletowymi, i co za tym idzie zniesienia spinowo zabronionego charakteru przejścia  $T_1 \rightarrow S_0$ , a tym samym obserwowane jest zwiększenie wydajności kwantowej fosforescencji.

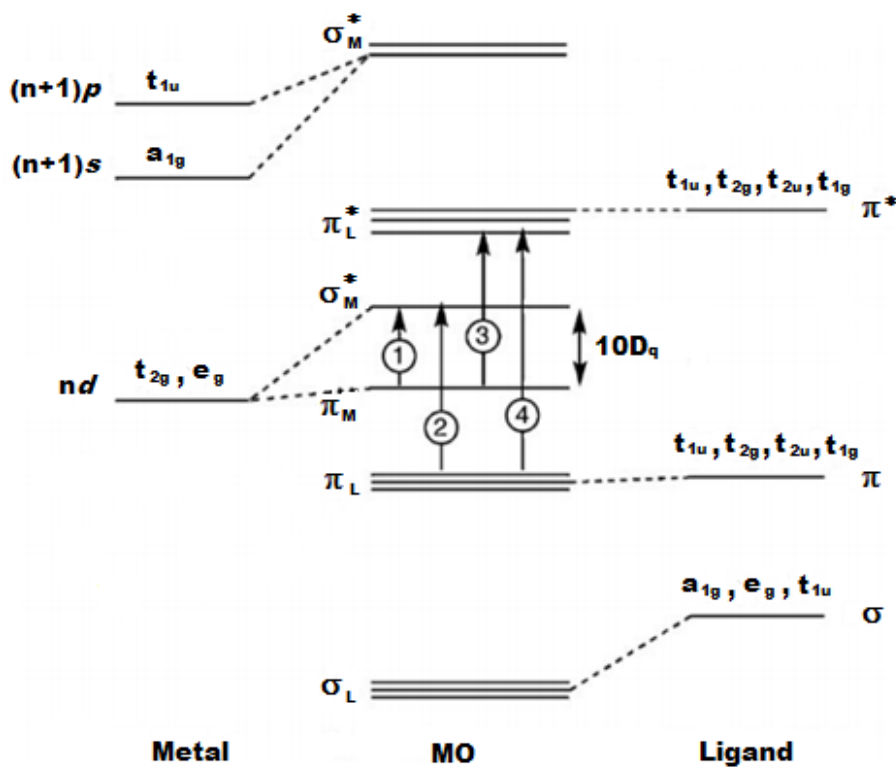
#### 2.1.1 Różnorodność emisyjnych stanów wzbudzonych w związkach koordynacyjnych metali przejściowych

Źródłem dużej różnorodności tworzących się stanów wzbudzonych w związkach koordynacyjnych metali przejściowych jest charakter wiązania, tworzącego się pomiędzy jonem metalu a ligandami. Decyduje on o naturze stanów wzbudzonych, które w tych związkach są zlokalizowane na konkretnym fragmencie cząsteczki (atom centralny; ligandy). Ogólnie luminescencja związków koordynacyjnych wynika z następujących rodzajów tworzących się stanów wzbudzonych [2, 21]:

- stany wzbudzone zlokalizowane na metalu – *Metal Centered (MC)*
- stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda – *Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT)*

- stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu – *Ligand to Metal Charge Transfer* (LMCT)
- stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandami – *Ligand to Ligand Charge Transfer* (LLCT) – oraz wewnątrz liganda – *Intraligand Charge Transfer* (ILCT).
- stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku pomiędzy atomami centralnymi – *Metal to Metal Charge Transfer* (MMCT)
- stany wzbudzone związane z przejściami elektronowymi w obrębie ligandów – *Intraligand* (IL).

Rysunek 2.1. przedstawia uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych dla związku koordynacyjnego metalu przejściowego M w polu ligandów L o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego ( $O_h$ ) [10]. Schematycznie oznaczono też przejścia elektronowe MC (1), LMCT (2), MLCT (3), IL (4).

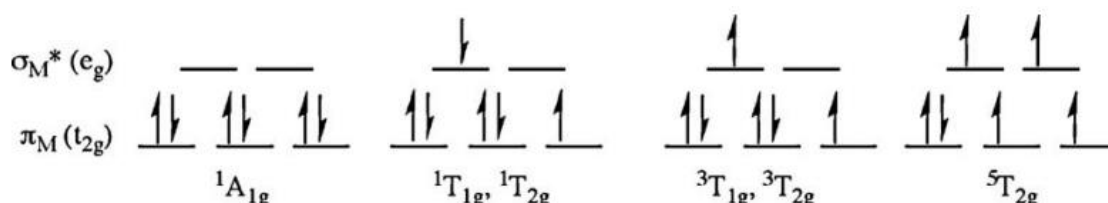


**Rys. 2.1.** Uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych związku koordynacyjnego w polu ligandów o symetrii  $O_h$  oraz schemat przejść elektronowych [10].

Stany wzbudzone zlokalizowane na jonie metalu (*Metal Centered* (MC)) z częściowo wypełnioną powłoką  $d$  powstają na skutek przejść  $nd \rightarrow nd$ , oraz w rzadkich przypadkach  $nd \rightarrow (n+1)s$ ,  $nd \rightarrow (n+1)p$ . Na ogół są one nie luminescencyjne. Jednakże szereg związków metali przejściowych wykazuje emisję związaną z takimi stanami wzbudzonymi w niskiej

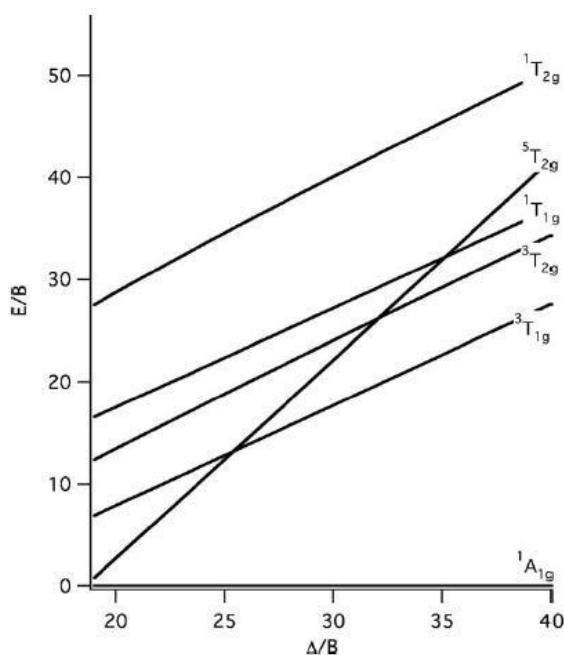
temperaturze oraz istnieją przypadki fosforescencji również w temperaturze pokojowej dla związków koordynacyjnych metali 4*d*-i 5*d*-elektronowych z uwagi na sprzężenie spinowo-orbitalne częściowo znoszące zabroniony charakter takich przejść elektronowych [2]. Przejścia te zachodzą w obrębie jonu centralnego, stąd ich właściwości zależą od liczby elektronów *d*, rodzaju termu atomowego, lokalnej symetrii wokół atomu centralnego, rodzaju siły i pola skoordynowanych ligandów. Ze względu na tematykę pracy, związki koordynacyjne rutenu(II), ograniczę się wyłącznie do omówienia tych, które dotyczą przejść pomiędzy rozszczepionymi orbitalami *d* atomu centralnego o konfiguracji  $d^6$  w oktaedrycznym polu ligandów (*Ligand Field (LF) excited states*).

Związki koordynacyjne metali o konfiguracji  $3d^6$  jonu centralnego (np.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^+$ ) w stanie podstawowym mogą być singletowe (konfiguracja niskospinowa) lub kwintetowe (konfiguracja wysokospinowa). Interesujący z punktu widzenia fotochemii jest przypadek układów niskospinowych, w którym najniższe energetyczne stany wzbudzone *LF* są singletowe, trypletowe lub kwintetowe w zależności od siły pola ligandów. Rysunek 2.2. przedstawia rozkład elektronów na orbitalach *d* w stanie podstawowym oraz wszystkie możliwe stany wzbudzone dla niskospinowych związków koordynacyjnych.



**Rys. 2.2. Diagram poziomów energetycznych (orbitale *d*) w stanie podstawowym oraz wzbudzonym dla niskospinowych związków koordynacyjnych o konfiguracji  $d^6$  atomu centralnego w oktaedrycznym polu ligandów.**

W dalszej dyskusji pomocny jest diagram Tanabe-Sugano dla obszaru niskospinowego przedstawiony na rysunku 2.3.



**Rys 2.3. Diagram Tanabe-Sugano dla związku koordynacyjnego metalu przejściowego o konfiguracji  $d^6$  w oktaedrycznym polu ligandów (obszar niskospinowy)**

Kwintetowe stany wzbudzone zlokalizowane na jonie metalu, (*Lowest Energy Excited State (LEES)*) są możliwe dla związków koordynacyjnych, dla których w stanie podstawowym wartość energii rozszczepienia orbitali  $d$  pod wpływem pola ligandów ( $10Dq$ ) jest nieznacznie większa niż dla związków niskospinowych (związki z ligandami średniego pola). Dla tego rodzaju związków koordynacyjnych nie obserwuje się luminescencji, gdyż prawdopodobieństwo radiacyjnego przejścia od wzbudzonego stanu kwintetowego do singletowego stanu podstawowego jest bardzo niskie. Kwintetowe stany wzbudzone *MC* jako *LEES* stwierdzono m.in. w przypadku większości związków koordynacyjnych kobaltu(III) z ligandami aminowymi [22]. Natomiast w przypadku związków, w których występują ligandy silnego pola najniższe energetyczne stany wzbudzone *MC* są trypletowe. W związku z tym emisja związana z tymi stanami wzbudzonymi jest obserwowana w niskich temperaturach, np.  $K_3[Co(CN)_6]$  ( $\lambda_{max} = 694$  nm,  $\tau = 0.65$  ms, ciało stałe, 77K) wykazuje właśnie tego typu fosforescencję [10, 23].

W przypadku związków koordynacyjnych o konfiguracjach jonu centralnego  $4d^6$  oraz  $5d^6$  (np.  $Ru^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $Os^{2+}$ ,  $Re^{+}$ ) duże wartości rozszczepienia orbitali  $d$  metalu w polu ligandów przyczyniają się do tego, że związki te istnieją wyłącznie jako niskospinowe, a co za tym idzie ich stan podstawowy jest singletowy. Przejścia  $d \rightarrow d$  prowadzą do trypletowych stanów wzbudzonych *MC*. W wielu przypadkach takich związków koordynacyjnych stwierdzono w temperaturze ciekłego azotu fosforescencję związaną



ze stanami wzbudzonymi zlokalizowanymi na jonie metalu, np.  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 588 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.004$ ,  $\tau = 20 \text{ }\mu\text{s}$ , ciało stałe, 60 K);  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$ ,  $\tau = 19 \text{ }\mu\text{s}$ , roztwór wodno-alkoholowy, 77 K);  $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ ,  $\tau \sim 0.5 \text{ ms}$ , ciało stałe, 77 K).

Dla związków koordynacyjnych metali przejściowych charakterystyczne są również emisyjne stany wzbudzone związane z procesami przeniesienia ładunku, które mogą odbywać się od liganda do metalu (*Ligand to Metal Charge Transfer – LMCT*), od metalu do liganda (*Metal to Ligand Charge Transfer – MLCT*), wewnątrz liganda (*Intraligand Charge Transfer – ILCT*) lub między poszczególnymi ligandami w sferze koordynacyjnej metalu (*Ligand to Ligand Charge Transfer – LLCT*). W przypadku wielojądrowych związków koordynacyjnych możliwe jest również powstanie emisyjnych stanów wzbudzonych związanych z procesami przeniesienia ładunku pomiędzy jonami centralnymi (*Metal to Metal Charge Transfer – MMCT*). Omówię tylko stany wzbudzone, charakterystyczne dla jednojądrowych związków koordynacyjnych, gdyż takie są interesujące w kontekście badań prezentowanych w dalszej części pracy.

Przejścia elektronowe związane z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu (*LMCT*) prowadzące do powstania emisyjnych stanów wzbudzonych są charakterystyczne dla związków metali przejściowych o konfiguracji  $d^0$  ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ,  $\text{W}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ),  $d^5$  ( $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{2+}$ ),  $d^{10}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) [2]. Natomiast emisyjne stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda (*MLCT*) są charakterystyczne dla metali o konfiguracjach  $d^6$  ( $\text{Mo}^0$ ,  $\text{W}^0$ ,  $\text{Re}^+$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Ir}^{3+}$ ),  $d^8$  ( $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ) oraz  $d^{10}$  ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Pt}^0$ ). Przeniesienie ładunku od metalu do liganda jest możliwe wówczas, gdy mamy do czynienia z joniem centralnym na niskim stopniu utlenienia (duża liczba elektronów na orbitalach  $d$ ) w otoczeniu ligandów, które dysponują wolnymi antywiązącymi orbitalami  $\pi^*$  (lub  $\sigma^*$ ) o odpowiedniej energii w stosunku do energii orbitali  $d$  metalu. Przykładem akceptorowych ligandów są ligandy polipirydynowe, takie jak 2,2'-bipirydyna czy 9,10-fenantrolina.

Stany wzbudzone *MLCT* jako *LEES* mają tę przewagę nad opisanymi uprzednio stanami *MC*, że luminescencja związana z tymi stanami zachodzi w temperaturze pokojowej. Jednocześnie związki te w stanach wzbudzonych są bardziej trwałe od związków koordynacyjnych, dla których stany wzbudzone mają charakter *MC*. Należy również zwrócić uwagę na rolę, jaką odgrywa sprzężenie spinowo-orbitalne. Powoduje ono, że emisja ze stanów  $^3\text{MLCT}$ , która formalnie jest fosforescencją zachodzi z dużą wydajnością kwantową, ale z czasami życia znacznie krótszymi niż to ma miejsce w przypadku typowej fosforescencji [24, 25]. Ponadto interferencja stanów *MC* i *MLCT* w związkach metali

3d-elektronowych jest przyczyną, dla której rzadko w przeciwieństwie do połączeń koordynacyjnych metali 4d- i 5d-elektronowych, wykazują one luminescencję związaną z przejściami elektronowymi o charakterze *MLCT*.

Dla związków koordynacyjnych metali przejściowych charakterystyczne są również stany wzbudzone związane z procesami przeniesienia ładunku odbywającymi się wewnątrz liganda (*ILCT*) lub pomiędzy poszczególnymi ligandami (*LLCT*) w sferze koordynacyjnej. Należy je odróżnić od stanów wzbudzonych powstających na skutek promocji elektronów w obrębie cząsteczki liganda (*IL*), wówczas, gdy oddziaływanie liganda z atomem centralnym jest słabe lub kiedy skoordynowany metal nie ma możliwości tworzenia stanów wzbudzonych (*MLCT*, *MC*, *LMCT*) charakterystycznych dla związków koordynacyjnych [2].

Przeniesienie ładunku pomiędzy dwoma różnymi skoordynowanymi ligandami zachodzi wówczas, gdy jeden z ligandów pełni rolę donora, a drugi akceptora. Cząsteczki ligandów akceptorowych na ogół zawierają pierścienie aromatyczne (np. polipirydyny, porfiryny itp.), a ligandy donorowe to np. aniony halogenowe, tiolanowe czy karboaniony (jony będące zasadami Lewisa). Detekcja emisyjnie aktywnych stanów wzbudzonych *LLCT* jest trudna z uwagi na fakt, że często współwystępują z innymi stanami wzbudzonymi (*MC*, *MLCT*, *LMCT*). Emisyjne stany wzbudzone *LLCT* stwierdzono m.in. w przypadku karbonylków renu(I) oraz osmu(II) [2]. Są one również charakterystyczne dla związków o geometrii płaskiego kwadratu typu  $[M^{II}(1,2\text{-diimina})(\text{ditiolan})]$  (gdzie  $M = \text{Ni, Pd, Pt}$ ), a także w związkach kadmu(II), cynku(II) o wzorze ogólnym  $[M(1,2\text{-diimina})(\text{S-aryl})_2]$  i geometrii zaburzonego tetraedru [2].

Stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku wewnątrz liganda są charakterystyczne dla sytuacji, kiedy skoordynowany do metalu ligand sam w sobie zawiera część donorową (zredukowaną) i akceptorową (utlenioną). Najczęściej przejście tego typu zachodzi pomiędzy orbitalem  $\sigma_{M-L}$  a orbitalem  $\pi^*$  tego samego liganda; często określa się je jako  *$\sigma$ -Bond to Ligand Charge Transfer (SBLCT)*. W literaturze emisyjnie aktywne stany wzbudzone *ILCT* są opisywane dla niektórych związków koordynacyjnych irydu(III) z ligandami krzemoorganicznymi, np.  $[\text{Ir}^{III}(\text{dmiprsiqn})_3]$  ( $\lambda_{\text{max}} \sim 620 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.01$ ,  $\tau = 1 \mu\text{s}$ , toluen, r.t.), a także arylofosfinowych związków miedzi(I), np.  $[\text{Cu}^I(\text{prophos})\text{BH}_4]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ ,  $\Phi = 0.88$ ,  $\tau = 4 \mu\text{s}$ , benzen, r.t.) [2].

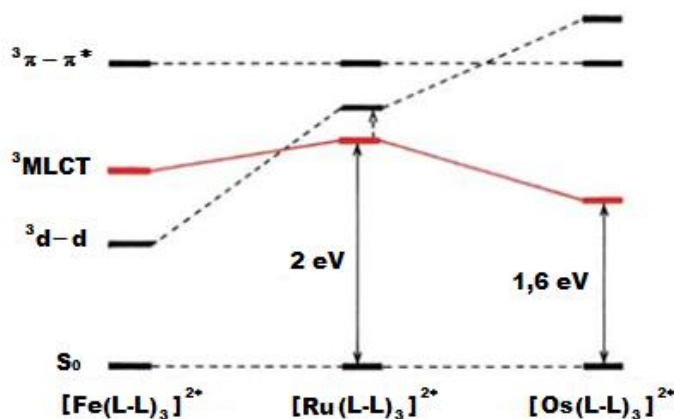
Bardzo istotnym z punktu widzenia modelowania właściwości emisyjnych jest fakt, że charakter stanów wzbudzonych związków koordynacyjnych może być łatwo modyfikowany poprzez zmianę centrum metalicznego, wprowadzenie do sfery

koordynacyjnej różnych ligandów, a także w wyniku zmiany geometrii wielościanu koordynacyjnego [21].

### 2.1.2 Rola centrów metalicznych w procesach luminescencyjnych

Dobór centrum metalicznego przy projektowaniu właściwości luminescencyjnych związków koordynacyjnych jest czynnikiem kluczowym, gwarantującym występowanie pożądanych emisyjnie aktywnych stanów wzbudzonych. Ilość elektronów na orbitalu  $d$  atomu centralnego jest istotna w kontekście rodzaju tworzącego się stanu wzbudzonego. Przejścia  $d \rightarrow d$  zachodzą tylko wówczas, gdy orbitale  $d$  są częściowo zapełnione. Przejścia  $LMCT$  natomiast najczęściej występują wówczas, gdy podpowłoka  $d$  jest pusta. W przypadku związków metali  $d^5$ -elektronowych również obserwowano luminescencję ze stanów wzbudzonych  $LMCT$ , ale przyczyna emisji leży po stronie możliwości interferencji stanów  $LMCT$  ze stanami  $MC$  [2]. Stany wzbudzone  $MLCT$  są charakterystyczne dla jonów centralnych na niskim stopniu utlenienia w otoczeniu ligandów, posiadających akceptorowe orbitale  $\pi^*$  (lub  $\sigma^*$ ) o odpowiedniej energii w stosunku do energii orbitali  $d$  metalu.

Sprzężenie spinowo-orbitalne charakterystyczne dla jonów metali  $d$  elektronowych odgrywa rolę w przypadku stanów wzbudzonych  $MLCT$ , czego przykładem jest porównanie, jakiego można dokonać w przypadku związków koordynacyjnych żelaza(II), rutenu(II) oraz osmu(II). Schematycznie przedstawiono tę sytuację na rys. 2.4.



**Rys 2.4.** Trypletowe stany wzbudzone w związkach o wzorze ogólnym  $[M(L-L)_3]^{2+}$  (gdzie  $M = Fe, Ru, Os$ ).

W związkach koordynacyjnych żelaza(II) stany wzbudzone  $MC$  są niżej energetyczne w stosunku do stanów wzbudzonych  $MLCT$ , a co za tym idzie związki te są słabo emisyjne. W przypadku  $Ru^{2+}$  oraz  $Os^{2+}$  jako jonów centralnych sytuacja ulega odwróceniu na skutek silniejszego sprzężenia spinowo-orbitalnego i możliwa jest luminescencja ze stanów  $MLCT$ .

Należy też podkreślić fakt, że w przypadku związków rutenu(II) w przeciwieństwie do związków osmu(II) interferencja stanów *MC* z *MLCT* jest na tyle istotna, by konieczne było również wzięcie pod uwagę procesów dezaktywacji termicznej, a tym samym większej niż dla związków osmu(II) zależności luminescencji od temperatury. Nie mniej jednak w tej grupie związków najbardziej optymalne warunki do wydajnej luminescencji ze stanów  $^3MLCT$  znaleziono dla związków koordynacyjnych rutenu(II) [24].

### 2.1.3 Ligandy a właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych

Omówienie szczególnej roli, jaką pełnią ligandy skoordynowane do atomu lub jonu centralnego najlepiej oprzeć na zamieszczonym wcześniej rysunku 2.1 [10]. Otóż, o ile orbital  $\sigma_M^*(e_g)$  jest antywiązący, to wprowadzenie do sfery koordynacyjnej konkretnych ligandów wpływa na charakter wiążący orbitalu  $\pi_M(t_{2g})$ . W przypadku ligandów, które są silnymi  $\sigma$ -donorami (np.  $NH_3$ ) jest ma on charakter niewiązący, podczas gdy w przypadku  $\pi$ -akceptorowych ligandów orbital ten ma charakter wiążący. Z przypadkiem pośrednim spotykamy się wówczas, gdy ligandy w sferze koordynacyjnej mają zarówno  $\sigma$ -donorowe, jak i  $\pi$ -akceptorowe właściwości (np. ligandy halogenowe) i wówczas jest on antywiązący. Zatem przy rozpatrywaniu właściwości luminescencyjnych pochodzących od konkretnych stanów wzbudzonych należy uwzględnić wpływ, jaki wywierają ligandy na orbitale  $t_{2g}$  metalu (w przypadku oktaedrycznej sfery koordynacyjnej).

Wpływ ligandów na strukturę elektronową związków koordynacyjnych nie ogranicza się wyłącznie do zmiany charakteru orbitali HOMO, ale dotyczy również orbitali LUMO. Ligandy o właściwościach  $\pi$ -akceptorowych, posiadające niskoenergetyczne antywiązące orbitale  $\pi^*$  są zdolne do przyjęcia gęstości elektronowej pochodzącej od metalu, co sprzyja powstaniu emisyjnych stanów wzbudzonych typu *MLCT*. Do tego rodzaju ligandów należą różnorodne pierścienie heterocykliczne, m.in. pochodne pirydyny, imidazolu, benzimidazolu.

Dla centrosymetrycznych związków koordynacyjnych (np. związków oktaedrycznych), wprowadzenie ligandów zniekształcających idealną geometrię stanu podstawowego ma również znaczenie przy emisji ze stanów wzbudzonych związanych z przejściami  $d \rightarrow d$  zabronionymi przez regułę Laporte'a. Odchylenie od idealnej geometrii oktaedrycznej powodowane wpływem ligandów kleszczowych lub przestrzennie dużych (np. triarylofosfin) częściowo znosi zabroniony charakter przejść pomiędzy orbitalami poziomów  $t_{2g}$  a  $e_g$  (zniesienie środka symetrii umożliwia mieszanie orbitali typu  $d$  i  $p$  i możliwe staje się naruszenie reguły parzystości), zwiększając tym samym współczynnik ekstynkcji przejść  $d \rightarrow d$  i prawdopodobieństwo powstania emisyjnych stanów *LF*.

Koordinacja emisyjnie aktywnych ligandów organicznych, ma na celu uzyskanie odmiennych i preferowanych właściwości luminescencyjnych, takich jak wydłużenie czasów życia, batochromowe przesunięcie maksimów emisji, zwiększenie intensywności obserwowanej luminescencji. Oddziaływanie liganda z centrum metalicznym może odbywać się na drodze:

- uniemożliwienia fotoindukowanego przeniesienia elektronów (*photoinduced electron transfer – PET*),
- oddziaływania na wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (*intramolecular charge transfer – ICT*),
- fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii (*fluorescence resonance energy transfer – FRET*).

Każde z powyższych zjawisk przejawia się innymi efektami obserwowanymi na widmie luminescencji i jest charakterystyczne dla ligandów o odmiennej budowie. Z fotoindukowanym przeniesieniem elektronów mamy do czynienia zazwyczaj, gdy ligand organiczny posiada w swojej strukturze grupę fluoroforową (np. układ sprzężonych wiązań  $\pi$ ) oddzieloną od centralnej grupy receptorowej (np. atomy azotu, siarki), zawierającej niewiążącą parę elektronową, za pomocą mniej niż trzech atomów węgla. Wówczas to możliwe jest przeniesienie elektronu do grupy fluoroforowej i w efekcie wygaszenie luminescencji. Koordinacja do metalu poprzez donorowy atom azotu lub siarki blokuje zajście *PET* i obserwowane jest wzmocnienie luminescencji. Natomiast wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku dotyczy sytuacji, w której grupa receptorowa (np. aminowa) jest bezpośrednio przyłączona do grupy fluorescencyjnej. Orbitale *p* grupy receptorowej biorą wówczas udział w tworzeniu wiązania zdelokalizowanego i w związku z tym, powstaje część akceptorowa i donorowa. Pod wpływem promieniowania ładunek przenoszony jest od grupy donorowej do akceptorowej. W tym wypadku koordinacja do metalu powoduje przesunięcie maksimum luminescencji [26].

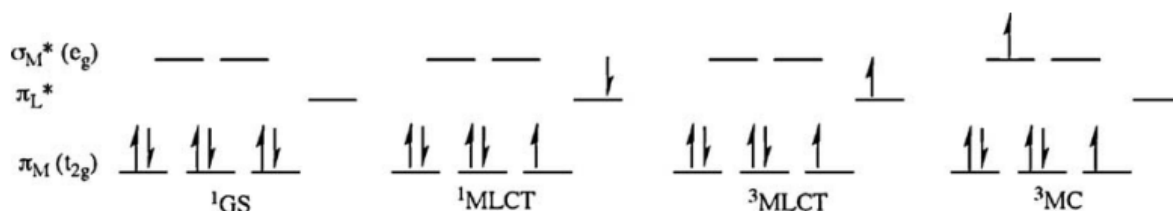
Interesujący jest przypadek rezonansu fluorescencyjnego, czyli nieradiacyjnego przeniesienia elektronów od wzbudzonego liganda do jonu metalu w stanie podstawowym, który pod wpływem tej energii następnie ulega wzbudzeniu. W tym wypadku donorem energii jest emisyjnie aktywny stan wzbudzony liganda, a akceptorem stan podstawowy charakterystyczny dla związku metalu przejściowego. Warunkami zajścia takiego procesu są: odpowiednio długi czas życia stanu wzbudzonego liganda, odległość między donorem (grupą fluoroforową liganda) a akceptorem (jonem metalu) nieprzekraczająca 10 nm, pokrywanie się widma absorpcji związku koordynacyjnego z widmem emisji liganda. Na widmie *FRET* jest

widoczny w postaci wygaszenia luminescencji charakterystycznej dla liganda i wzmocnienia luminescencji charakterystycznej dla związku metalu przejściowego [26].

## 2.2 Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych rutenu(II)

Jednymi z pierwszych związków koordynacyjnych metali przejściowych, które wzbudziły zainteresowanie pod kątem właściwości luminescencyjnych były związki rutenu(II). Istotny jest fakt, że jon rutenu(II) jako metal  $d^6$ -elektronowy o dostatecznie dużym sprzężeniu spinowo-orbitalnym w połączeniu z odpowiednio dobranymi ligandami może wykazywać luminescencję związaną ze stanami  $^3MLCT$ . Ponadto przejście międzysystemowe pomiędzy stanami  $^1MLCT$  a  $^3MLCT$  zachodzi z wydajnością 100%. Zazwyczaj absorpcja energii następuje w zakresie widzialnym, a współczynnik ekstynkcji pasm  $MLCT$  jest na tyle duży, by umożliwić zastosowanie związków koordynacyjnych rutenu(II) w procesach konwersji energii. W aspekcie badań biofizycznych podkreśla się fakt dużej biodostępności związków tego metalu, na skutek jego podobieństwa do jonów żelaza(II). Zainteresowanie związkami koordynacyjnymi rutenu(II) wynika również z faktu większej niż w przypadku związków irydu(III), rodu(III) czy osmu(II) trwałości oraz stosunkowej łatwości ich syntezy [27].

Analizując fotochemię związków koordynacyjnych rutenu(II) rozważane są stany wzbudzone  $^1MLCT$ ,  $^3MLCT$  oraz  $^3LF$ , schematycznie przedstawione na rysunku 2.5.[10].



**Rysunek 2.5. Diagram orbitali dla stanu podstawowego (GS) oraz stanów wzbudzonych  $^1MLCT$ ,  $^3MLCT$  oraz  $^3MC$  w związkach koordynacyjnych rutenu(II).**

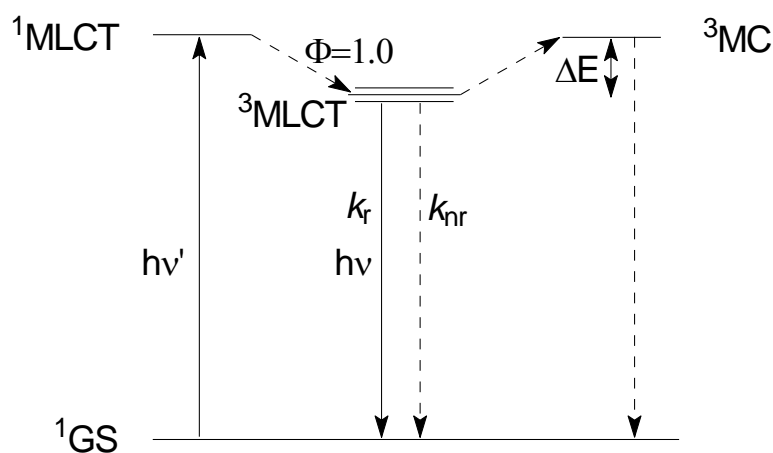
W związkach koordynacyjnych rutenu(II) przerwa energetyczna pomiędzy stanem podstawowym a najniższym energetycznym stanem wzbudzonym *LEES* (*The Lowest Energy Excited State*) stwarza optymalne warunki do zajścia procesów radiacyjnych z odpowiednią wydajnością. Chodzi tu o tzw. korelację *EGL* (*Energy Gap Law*), a ściślej rzecz biorąc o związek pomiędzy stałą nieradiacyjną procesu zaniku luminescencji ( $k_{nr}$ ) a przerwą energetyczną pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym ( $E_g^{opt}$ ). Stała nieradiacyjna procesu zaniku rośnie eksponencjalnie wraz ze spadkiem energii emisji. Wynika stąd przewaga związków koordynacyjnych rutenu(II) nad związkami osmu(II). W przypadku osmu(II) mniejsze wartości przerwy energetycznej są związane z większymi

wartościami stałych nieradiacyjnych procesu zaniku (patrz rys. 2.4.) [24]. Stąd związki koordynacyjne osmu(II), w stosunku do analogicznych związków rutenu(II) będą charakteryzowały się krótszymi czasami zaniku obserwowanej luminescencji. Przy analizie natury emisyjnych stanów wzbudzonych w związkach rutenu(II) pewną wadę stanowi konieczność uwzględniania procesów dezaktywacji termicznej, wynikającej z łatwej dostępności stanów wzbudzonych  $^3MC$ , która ujemnie wpływa na parametry takie jak wydajność kwantowa i czas zaniku luminescencji.

## 2.2.1 Model właściwości luminescencyjnych na przykładzie kationu

### tris(bipirydyna)ruten(II) $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Relatywnie najlepiej scharakteryzowane pod względem właściwości fotochemicznych i fotofizycznych są związki koordynacyjne pochodzące od wyjściowego tris(bipirydyna)ruten(II) [28–34]. Uproszczony diagram Jabłońskiego dla  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  jest przedstawiony na rysunku 2.6. Wzbudzenie tego związku długością fali około 450 nm skutkuje luminescencją z maksimum w zakresie 600 nm.

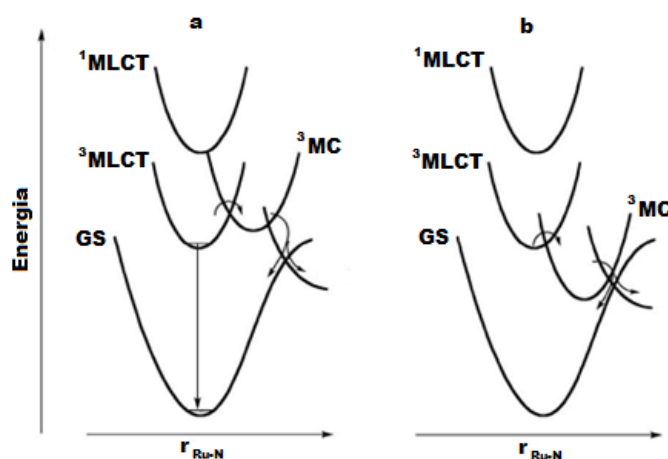


**Rysunek 2.6.** Uproszczony diagram Jabłońskiego dla  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ .

( $^1GS$  – stan podstawowy,  $^1$  – stan singletowy,  $^3$  – stan trypletowy,  $k_r$  – stała radiacyjna,  $k_{nr}$  – stała nieradiacyjna,  $h\nu'$  – energia absorpcji (ekscytacji),  $h\nu$  – energia emisji, strzałki ciągłe – przejścia promieniste, strzałki przerywane – przejścia bezpromieniste,  $\Phi$  – wydajność kwantowa)

Widmo absorpcji bipirydynowego związku koordynacyjnego rutenu(II) w zakresie widzialnym jest zdominowane przez silne pasmo  $^1MLCT$ . Proces ten zachodzi w czasie około 1 fs. Podczas procesu relaksacji ma miejsce przejście międzysystemowe pomiędzy stanami  $^1MLCT$  a trzema niżej energetycznymi, zdegenerowanymi stanami  $^3MLCT$  zachodzące ze 100% wydajnością oraz w czasie krótszym niż 300 fs [25]. W konsekwencji całość luminescencji, którą obserwujemy, pochodzi od fosforescencji związanej ze stanami wzbudzonymi  $^3MLCT$ . Biorąc pod uwagę, iż przejściom ze stanu podstawowego do stanów  $MLCT$  nie towarzyszy zmiana energii orbitali poziomu  $e_g$ , tworzący się stan podstawowy

może być formalnie scharakteryzowany jako  $^*[Ru^{III}(bpy)_2(bpy^-)]^{2+}$  [10]. Rozpatrując naturę stanów wzbudzonych polipirydynowych związków koordynacyjnych rutenu(II), nie można pominąć udziału stanów wzbudzonych  $^3MC$  oraz oddziaływania pomiędzy stanami  $^3MC$  a  $^3MLCT$ . W przeciwieństwie do stanów  $^3MLCT$  stany wzbudzone  $^3MC$  charakteryzują się wyraźnym zniekształceniem geometrii wielościanu koordynacyjnego w stosunku do stanu podstawowego oraz krótkimi czasami życia (1–20 ns). Oprócz wielu czynników decydujących o wzajemnej relacji pomiędzy stanami wzbudzonymi charakter ligandów ma kluczowe znaczenie przy rozpatrywaniu „dostępności” stanu wzbudzonego  $^3MC$ . W przypadku  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  stan  $^3MLCT$  pełni rolę *LEES*, a najbliższy stan  $^3MC$  jest położony wyżej na skali energii. Sytuację taką przedstawiono na rysunku 2.7.a. Poprzez zastosowanie podstawionych pochodnych bipirydyny jako ligandów modyfikuje się wzajemne położenie stanów wzbudzonych *MLCT* oraz *MC* i tym samym wpływa na czas życia oraz wydajność kwantową luminescencji [10]. Stwierdzono w układach  $[Ru(bpy)_2(L)]^{2+}$  (gdzie L – ligandy N,N–donorowe), że ligandy wywierające słabsze pole w porównaniu do bipirydyny wprowadzone do sfery koordynacyjnej rutenu(II) na ogół powodują obniżenie energii stanów wzbudzonych  $^3MC$  w stosunku do stanów  $^3MLCT$ , przyczyniając się tym samym do skrócenia czasów zaniku luminescencji. Sytuację tę, w której najniższym energetycznie stanem wzbudzonym jest  $^3MC$  prezentuje rysunek 2.7.b.



**Rysunek 2.7. Krzywe Morse’a stanów elektronowych w polipirydynowych związkach koordynacyjnych rutenu(II) [10]**

### 2.2.2 Przegląd związków koordynacyjnych rutenu(II) o właściwościach luminescencyjnych

Szereg polipirydynowych związków koordynacyjnych rutenu(II) obejmuje układy z ligandami dwukleszczowymi (np. pochodnymi bipirydyny, fenantroliny)

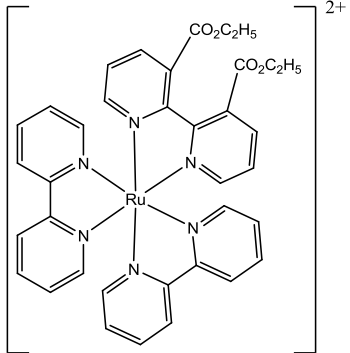
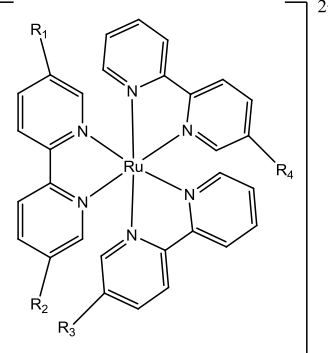
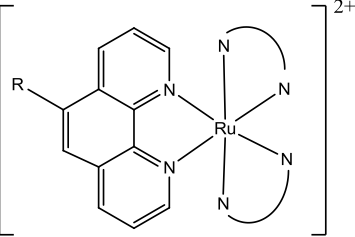
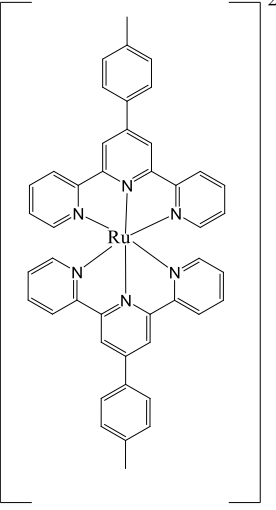
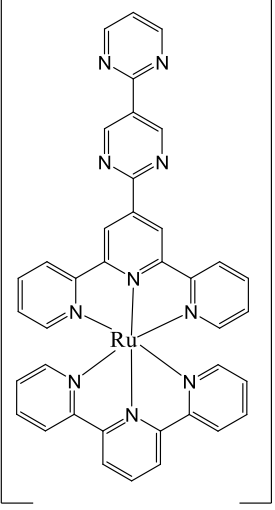
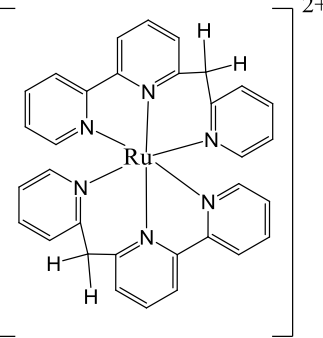
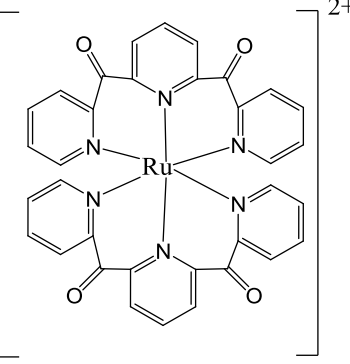
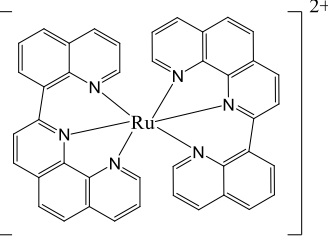
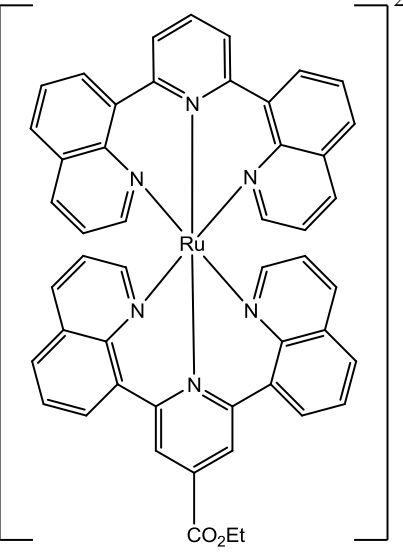


oraz trójkleszczowymi (np. pochodnymi terpirydyny). W tabeli 2.1. zestawiono właściwości luminescencyjne wybranych związków rutenu(II) z ligandami pochodnymi pirydyny w temperaturze 298K [21, 27, 35]. Na rysunku 2.8. przedstawiono ich wzory strukturalne [21, 27, 35].

**Tabela 2.1. Właściwości luminescencyjne wybranych polipirydynowych związków koordynacyjnych rutenu(II) w temperaturze pokojowej.**

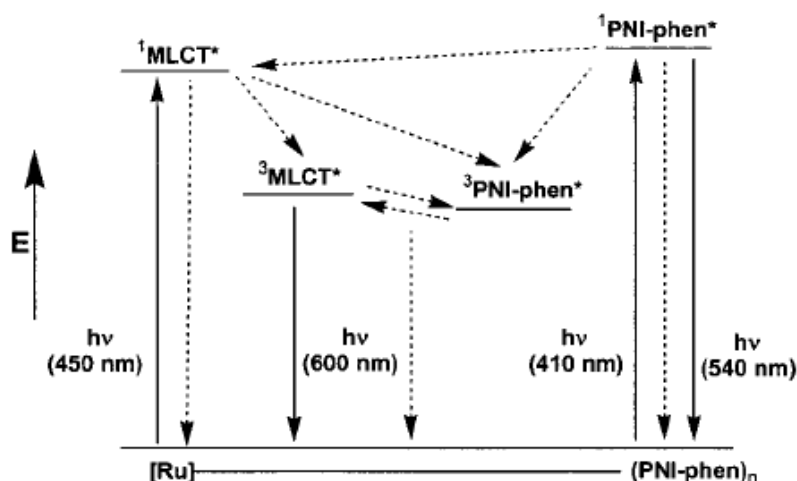
Kompleks	Rozpuszczalnik (298K)	$\lambda_{em}$ [nm]	$10^{-2}\Phi_{em}$	$\tau$ [ns]
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	MeCN	606	7.5	870
[Ru(phen) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	EtOH	587	2.3	340
[Ru(tpy) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	–	–	–	0.25
1	MeCN	711	0.11	271
2	MeCN	671	1.1	5650
3	MeCN	634	12.2	1380
4	MeCN	595	1.3	6080
5	ACN	640	$3.2 \times 10^{-3}$	0.95
6	Brak danych	690	Brak danych	43
7	EtOH/MeOH	655	0.1	15
8	MeCN	605	30.0	3300
9	EtOH/MeOH	712	0.5	810
10	EtOH/MeOH	706	4.0	4300

Uzyskanie wydajnej luminescencji pochodzącej od stanów wzbudzonych o długich czasach życia w związkach koordynacyjnych rutenu(II) z trzema ligandami dwukleszczowymi w głównej mierze zależy od ligandów diiminowych. Przy omówieniu fotochemii tych układów należy rozpatrzeć również udział stanów wzbudzonych pochodzących od przejść wewnątrz ligandów (*IL*). W przypadku układów zawierających skoordynowane silne chromofory wzbudzenie prowadzi do obsadzenia stanów wzbudzonych <sup>3</sup>*MLCT* oraz <sup>3</sup>*IL*, które w zależności od wzajemnego położenia względem siebie na skali energii oddziałują ze sobą tworząc stan wzbudzony o mieszanym charakterze, bądź też stany te nie pozostają w równowadze ulegając osobnej ścieżce relaksacji [36]. W pierwszym przypadku w temperaturze pokojowej obserwujemy wzmocnienie luminescencji pochodzącej od stanów <sup>3</sup>*MLCT*.

		
<p><b>1</b></p>	<p><b>2:</b> R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> = CCH-pirydył; R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> = H;  <b>3:</b> R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = CCHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4; R<sub>2</sub> = H</p>	<p><b>4:</b> N<sup>^</sup>N = PNI-phen, R = PNI</p>
		
<p><b>5</b></p>	<p><b>6</b></p>	<p><b>7</b></p>
		
<p><b>8</b></p>	<p><b>9</b></p>	<p><b>10</b></p>

**Rysunek 2.8. Wzory strukturalne wybranych koordynacyjnych polipirydynowych związków rutenu(II).**

Oddziaływanie tego typu stwierdzono m.in. w przypadku  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PNI-phen})](\text{PF}_6)_2$  oraz  $[\text{Ru}(\text{PNI-phen})_3](\text{PF}_6)_2$ . Diagram Jabłońskiego dla tych związków jest przedstawiony na rysunku 2.9. [36]. W temperaturze pokojowej wykazują one luminescencję związaną ze stanami  $^3\text{MLCT}$ , których czas życia zmienia się w przedziale 16 – 115  $\mu\text{s}$  w zależności od liczby skoordynowanych ligandów 4-piperydynylo-1,8-naftalimidowych.

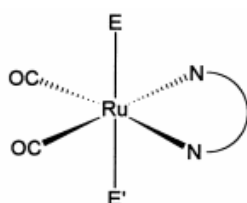


**Rysunek 2.9.** Diagram Jabłońskiego dla  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PNI-phen})](\text{PF}_6)_2$  oraz  $[\text{Ru}(\text{PNI-phen})_3](\text{PF}_6)_2$  [36]

Obecnie bardzo duży nacisk kładzie się na syntezę związków koordynacyjnych rutenu(II) z dwoma ligandami trójkleszczowymi w sferze koordynacyjnej o polepszonych właściwościach luminescencyjnych [35]. Tego typu związki koordynacyjne rutenu(II) wykorzystuje się jako fotouczulacze, m.in. w procesach sztucznej fotosyntezy [27]. O ile jednak związki  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  oraz  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  nie różnią się znacznie pod kątem natury stanów podstawowych, o tyle w przypadku związku terpierydynowego stany wzbudzone  $^3\text{MLCT}$  są znacznie słabiej emisyjne w stosunku do silnie emisyjnych stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$   $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Ta różnica wynika z geometrii wielościanu koordynacyjnego  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , a ściślej rzecz biorąc odgrywa tu rolę kąt utworzony przez atom centralny oraz donorowe atomy azotu liganda (wynosi on  $159^\circ$ ) [35, 37]. Tak duże odchylenie od idealnej geometrii oktaedrycznej powoduje większą dostępność stanów wzbudzonych  $^3\text{MC}$  i w efekcie znaczny wzrost stałej nieradiacyjnej procesu zaniku luminescencji. W istocie czas życia stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  związku  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  jest równy tylko 250 ps [38]. Uzyskanie długożyjących stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  w związkach koordynacyjnych rutenu(II) z dwoma ligandami trójkleszczowymi jest możliwe poprzez obniżenie wartości stałej szybkości aktywacji termicznej populacji stanów  $^3\text{MC}$  [35]. Uzyskuje się obniżenie energii stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  np. poprzez zastosowanie podstawionych w pozycji 4'

ligandów terpirydynowych. W tym wypadku mamy do czynienia bądź z podstawnikami, które wyciągają lub oddają elektrony do rdzenia terpirydynowego [27]. Zwiększenie czasów życia stanów wzbudzonych  ${}^3MLCT$  związków rutenu(II) z dwoma ligandami trójkleszczowymi jest również możliwe na drodze zwiększenia energii stanów  ${}^3MC$ . Taka destabilizacja stanów  $MC$  jest możliwa poprzez zastosowanie silnych  $\sigma$ -donorów, np. ligandów karbenowych, ligandów cyanianowych itp. [27]. W literaturze zwracano również uwagę na zastąpienie rdzenia terpirydynowego innym np. poprzez zastosowanie ligandów pochodnych 2,6-bis(chinolina-8-yl)pirydyny (dqp) [35].

Innym przykładem związków koordynacyjnych rutenu(II) charakteryzowanych pod względem fotoluminescencji są połączenia karbonylo- $\alpha$ -diiminowe o ogólnym wzorze  $[Ru(E)(E')(CO)_2(\alpha\text{-diimina})]$  schematycznie przedstawionym na rysunku 2.10. [39].



**Rysunek 2.10. Schemat struktury związków typu  $[Ru(E)(E')(CO)_2(\alpha\text{-diimina})]$ . (E, E'-ligandy aksjalne) [39].**

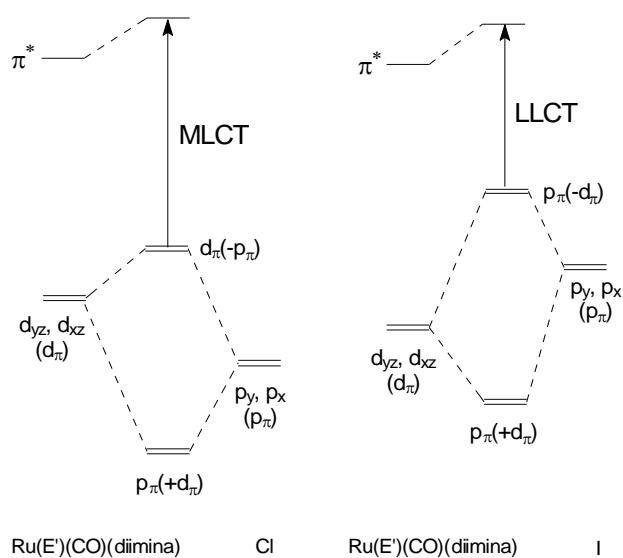
W tych związkach również występuje zależność pomiędzy strukturą cząsteczkową (geometrią wielościanu koordynacyjnego), a charakterem tworzących się stanów wzbudzonych. Zmieniając rodzaj liganda diiminowego w pozycji ekwatorialnej oraz poprzez zastosowanie różnych ligandów aksjalnych (np. halogenów, grup alkilowych, benzylowych itp.) można wpływać na właściwości fotochemiczne i fotofizyczne [39–42]. W strukturze elektronowej tych związków orbitale LUMO są głównie zlokalizowane na orbitalach  $\pi^*$  ligandów diiminowych (np. 2,2'-bipirydyna, N,N'-izopropyl-1,4-diaza-1,3-butadien, pirydyno-2-karbaldehyd-N-izopropylimina), zatem wszystkie rodzaje przejść związane z przeniesieniem ładunku, jakie są obserwowane dla tychże związków silnie zależą od właściwości akceptorowych wprowadzonych ligandów N,N-donorowych. Zmiany w ich obrębie decydują m.in. o energii stanu wzbudzonego, występowaniu bądź też nie właściwości emisyjnych jak również mechanizmie dezaktywacji stanu wzbudzonego. Natomiast charakter najniższego stanu wzbudzonego ( $MLCT$ ,  $LLCT$ ,  $\sigma\pi^*$ ) jest determinowany przez pozostałe ligandy w sferze koordynacyjnej metalu. Najprostszym przykładem wpływu środowiska koordynacyjnego na właściwości stanu wzbudzonego w tej grupie połączeń jest zmiana obserwowana przy wymianie aksjalnych ligandów halogenowych. W Tabeli 2.2.

przedstawiono zestawienie właściwości fotofizycznych wybranych karbonylo- $\alpha$ -diiminowych związków koordynacyjnych rutenu(II).

**Tabela 2.2. Właściwości spektroskopowe karbonylo- $\alpha$ -diiminowych związków koordynacyjnych rutenu(II) o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{E})(\text{E}')(\text{CO})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]$  [41]**

298K, THF E/E'/N <sup>^</sup> N	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\tau$ [ns]	$10^{-2}\Phi_{\text{em}}$	$\Delta E_{\text{abs-em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
I/Me/iPr-DAB	463, 374	730	177	0,180	7900
Br/Me/iPr-DAB	449, 334	740	77	0,030	8758
Cl/Me/iPr-DAB	435	750	63	0,007	9655
I/Et/iPr-DAB	453, 397	747	80	0,020	8688
Br/Et/iPr-DAB	449,379	750	40	0,001	8885

Przechodząc od chlorków do jodków obserwuje się zmianę charakteru najniższego energetycznie stanu wzbudzonego z *MLCT* na *LLCT* [42]. Uproszczony diagram orbitali cząsteczkowych  $[\text{Ru}(\text{E})(\text{E}')(\text{CO})_2(\alpha\text{-diimina})]$  (gdzie E = Cl, I) przedstawiono na rysunku 2.11. W przypadku związku chlorkowego orbital HOMO jest głównie zlokalizowany na orbitalach *d* rutenu.



**Rysunek 2.11. Diagram orbitali cząsteczkowych dla  $[\text{Ru}(\text{E})(\text{E}')(\text{CO})_2(\text{diimina})]$ , (E= Cl, I). [39]**

Zatem przejście elektronowe zachodzi pomiędzy orbitalami *d* rutenu a orbitalami  $\pi^*$  liganda diiminowego. W związku z tym stan wzbudzony ma charakter *MLCT*. Natomiast w przypadku związków jodkowych następuje modyfikacja orbitali HOMO związana ze zwiększeniem udziału orbitali  $p_{\pi}$  liganda jodkowego, co zwiększa energię tego poziomu

oraz zmienia charakter najniżej energetycznego przejścia elektronowego na *LLCT* [42]. Z uwagi na fakt, że stany wzbudzone *LLCT* w stosunku do *MLCT* charakteryzują się mniejszą deformacją geometrii wielościanu koordynacyjnego, w szeregu od pochodnej chlorkowej do jodkowej obserwuje się zwiększenie wydajności kwantowej luminescencji, zmniejszenie przesunięcia Stokesa i wydłużenie czasów życia.

Pośród dotychczas charakteryzowanych emisyjnych związków koordynacyjnych rutenu(II) obserwowana luminescencja ograniczona jest do zakresu barwy czerwonej i pomarańczowej, wydajności kwantowe są zazwyczaj rzędu  $10^{-3} \div 10^{-1}$ , a czasy zaniku luminescencji mieszczą się w zakresie od 100 ns do kilku  $\mu$ s. Oznacza to, że dla tych układów zmiana właściwości luminescencyjnych związana z rodzajem wprowadzonych ligandów N-heteroaromatycznych obejmuje takie parametry jak czasy życia, wydajność kwantowa, natomiast tylko w niewielkim stopniu wpływa na przesunięcie długości fali emisji. W związku z tym poszukiwanie związków rutenu(II) o właściwościach emisyjnych pokrywających szerokie spektrum zakresu widzialnego jest istotnym wyzwaniem badawczym.

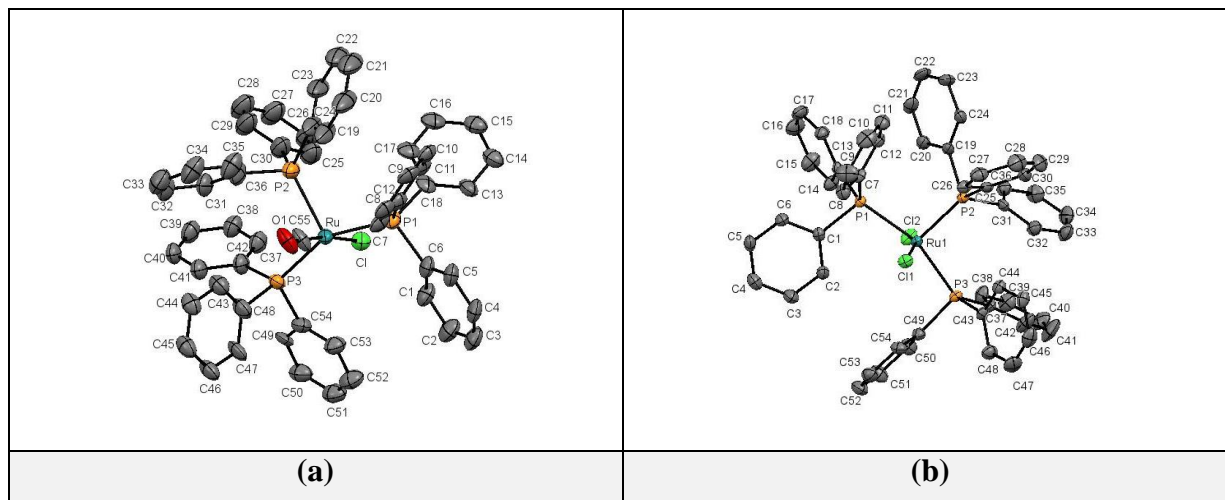
### 2.3 Fosfinowe związki koordynacyjne rutenu(II) – struktura, właściwości i zastosowanie

Przedstawione w rozdziale 2.2. przykłady pokazują, że właściwości luminescencyjne związków rutenu(II) wynikają z jednej strony z natury zastosowanego centrum metalicznego (w tym wypadku jonów  $\text{Ru}^{2+}$ ), z drugiej strony zaś zależą od rodzaju ligandów w sferze koordynacyjnej. Zmiana właściwości fotofizycznych i fotochemicznych związków koordynacyjnych rutenu(II) odbywać się może poprzez: zmianę energii orbitali LUMO (np. wprowadzenie  $\pi$ -akceptorowych ligandów heterocyklicznych do struktury cząsteczkowej) lub też podniesienie energii orbitali HOMO (np. wprowadzenie silnych  $\sigma$ -donorów, tworzenie analogów halogenowych, pseudohalogenowych). Podział na te dwie techniki jest jednak bardziej skomplikowany niż by się mogło początkowo wydawać. Weźmy pod uwagę związek  $[\text{Ru}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)]^{2+}$  (gdzie L = dwukleszczowy ligand N,N-donorowy), w którym emisyjnie aktywnym stanem wzbudzonym jest stan  $^3\text{MLCT}$ , związany z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda  $\text{L}_2$  ( $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}_2}$ ). Wówczas ligandy  $\text{L}_1$  nie biorą bezpośredniego udziału w procesach emisji. Oczywistym jest jednak, że poprzez swoje właściwości donorowo-akceptorowe wpływają w pierwszej kolejności na centrum metaliczne, a w dalszej kolejności na oddziaływanie pomiędzy atomem centralnym a ligandem  $\text{L}_2$ . Mogą mieć zatem wpływ zarówno na orbitale HOMO, jak i LUMO badanych układów,

a więc i na właściwości fotofizyczne i fotochemiczne związków. Fakt ten był zresztą wykorzystywany przede wszystkim w projektowaniu koordynacyjnych związków rutenu(II) do zastosowań w ogniwach słonecznych (*DSSC – Dye Sensitized Solar Cells*). Na tej podstawie można wysunąć wniosek, że na właściwości luminescencyjne związków rutenu(II) otrzymywanych na drodze podstawienia ligandów w związkach wyjściowych wpływ mają ligandy pozostające w sferze koordynacyjnej prekursorów. Badane przeze mnie fosfinowe związki koordynacyjne rutenu(II) oparte są na prekursorach  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  podstawianych ligandami N-donorowymi oraz N,X-donorowymi (gdzie X = N, O). Tego typu związki rutenu(II) nie były dotychczas szerzej badane pod kątem właściwości luminescencyjnych. W oparciu jednak o strukturę geometryczną prekursorów oraz ligandy fosfinowe, karbonylowe i wodorkowe obecne w sferze koordynacyjnej można wnioskować na temat potencjalnych właściwości luminescencyjnych, wynikających ze struktury elektronowej tych związków.

Analiza geometrii wielościanu koordynacyjnego wyjściowych związków jest ważna ze względu na zagadnienia związane z reaktywnością prekursorów oraz izomerią konfiguracyjną otrzymanych związków, ale także ze względu na fakt, że w przejściach elektronowych geometria układu odgrywa szczególne znaczenie. O ile bowiem w przypadku  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  mamy do czynienia, w przybliżeniu, z oktaedryczną geometrią sfery koordynacyjnej [43], o tyle w przypadku pięciokoordynacyjnego  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  geometria cząsteczki odpowiada zdeformowanej piramidzie tetragonalnej. Struktura krystalograficzna tego związku począwszy od 1965 r. była rejestrowana kilkakrotnie, a związek krystalizuje w grupie punktowej  $P2_1/c$  ( $P2_1/n$ ) bądź jako hemisolwat w grupie punktowej  $C2/c$  [44, 45]. We wszystkich swoich odmianach, w strukturze cząsteczkowej  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  stwierdzono występowanie oddziaływania pomiędzy jonem rutenu(II) a atomem wodoru w pozycji *orto* pierścienia fenyłowego jednego z ligandów fosfinowych. To oddziaływanie agostyczne blokuje typowe dla związków koordynacyjnych rutenu(II) szóste miejsce koordynacyjne w pozycji *trans* względem trifenylofosfiny stanowiącej wierzchołek piramidy tetragonalnej w rozpatrywanym układzie.  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  ma pseudooktaedryczną geometrię wielościanu koordynacyjnego. W pozycjach aksjalnych znajdują się dwa spośród trzech ligandów trifenylofosfinowych, a płaszczyznę ekwatorialną tworzą ligand chlorkowy w pozycji *trans* względem liganda karbonylowego oraz ligand trifenylofosfinowy w pozycji *trans* względem liganda wodorkowego. Ze względu na ‘efekt *trans*’ liganda wodorkowego wiązanie pomiędzy jonem rutenu(II) a trifenylofosfiną ekwatorialną jest wydłużone. Reaktywność tego związku wynika z faktu, że wiązanie to jest mniej trwałe w stosunku

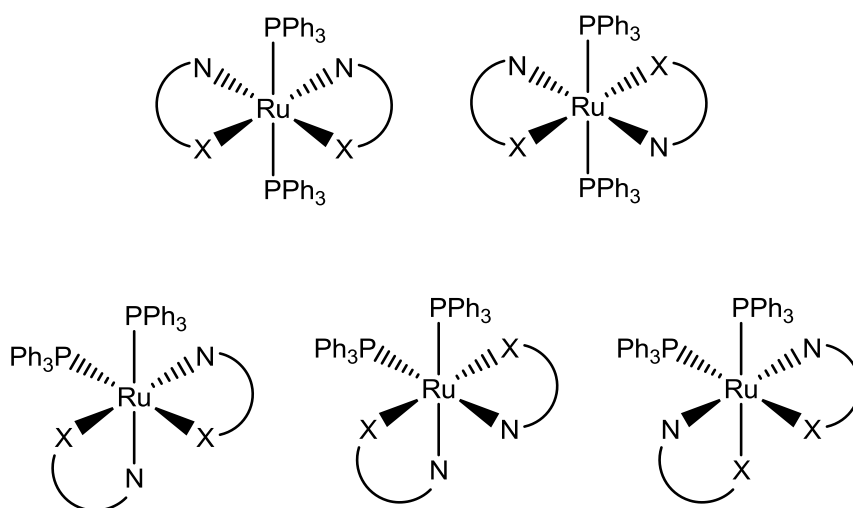
do pozostałych wiązań Ru–P, w skutek czego podczas reakcji wymiany ligandów, ligand ten będzie jako pierwszy ulegał podstawieniu prowadząc do związków o izomerii *trans* względem ligandów trifenylfosfinowych. Struktura cząsteczkowa wyjściowych związków koordynacyjnych jest zaprezentowana na rysunku 2.12. [43, 45].



**Rys. 2.12. Struktura cząsteczkowa [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (a), [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (b). Elipsoidy przedstawiono z 30% prawdopodobieństwem. Atomy wodoru zostały pominięte [43, 45].**

Powstanie izomerów *cis* względem ligandów trifenylfosfinowych dla dotychczas znanych związków o wzorze ogólnym [Ru(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)] (gdzie L – ligand dwukleszczowy N,N–donorowy lub N,O–donorowy, X – H, Cl) jest rzadkie i według bazy CSD (CSD wersja 5.35 z pominięciem autocytowań) na 77 takich struktur wyłącznie 7 związków występowało w postaci izomerów *cis*. Związki koordynacyjne z ligandami N,N–donorowymi występują jako izomery *trans* względem PPh<sub>3</sub> w 100% przypadków uwzględnionych w bazie CSD. W przypadku koordynacji ligandów N,O-donorowych lub niesymetrycznych ligandów N,N-donorowych oprócz kwestii izomerii *cis/trans* względem ligandów trifenylfosfinowych dochodzą jeszcze aspekty związane z konfiguracją płaszczyzny ekwatorialnej. Natomiast dla struktur o wzorze ogólnym [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (gdzie: L – ligand N,O-donorowy lub N,N-donorowy) wyróżnić można 5 izomerów konfiguracyjnych, które przedstawione zostały schematycznie na rysunku 2.13.





**Rys. 2.13. Izomeria konfiguracyjna w związkach koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2$  (gdzie: L – ligand N,X-donorowy; X = N/O).**

Wśród struktur elektronowych fosfinowych związków koordynacyjnych z ligandami N-heteroaromatycznymi opisywanych w literaturze dość częste są układy, w których orbitale HOMO są zlokalizowane na orbitalach  $d$  jonu centralnego, a orbitale LUMO na orbitalach ligandów heteroaromatycznych, co pozwala wnioskować o przewidywanej naturze stanów wzbudzonych [46 – 50]. Na podstawie danych literaturowych można przyjąć, że związki takie dobrze pretendują do układów, w których emisja pochodzi ze stanów wzbudzonych powstałych na skutek przejść przeniesienia ładunku pomiędzy jonem centralnym a orbitalami  $\pi^*$  ligandów heteroaromatycznych ( $MLCT$ ). Pewną część stanowią również związki, w których udział orbitali  $d_{\text{Ru}}$  w tworzeniu orbitali HOMO zmniejsza się kosztem ligandów N-heteroaromatycznych [51 – 54]. W takich układach luminescencja pochodzi od stanów wzbudzonych związanych z przejściami elektronowymi wewnątrz ligandów ( $IL$ ) lub stanów będących wynikiem interferencji stanów wzbudzonych  $MLCT$  z  $IL$ .

Dane literaturowe przynoszą przykłady struktur elektronowych fosfinowych związków rutenu(II), w których udział ligandów trifenylfosfinowych zarówno w tworzeniu orbitali HOMO [55, 56] lub/i LUMO [47, 56] jest dość znaczny. Udział orbitali ligandów karbonylowych w tworzeniu orbitali HOMO/LUMO koordynacyjnych związków rutenu(II) opisano dla nielicznych przykładów [52].

Bardzo istotnym z punktu widzenia właściwości związków koordynacyjnych, jest fakt obecności ligandów trifenylfosfinowych w strukturze cząsteczkowej prekursorów i otrzymywanych związków koordynacyjnych. Ligand ten tworzy z rutenem jako metalem  $d^6$ –elektronowym zarówno wiązanie  $\sigma$  (poprzez wolną parę elektronową na atomie fosforu), jak i wiązanie zwrotne (redonorowe) wiązanie  $\pi$ . W klasycznej teorii, uznawano iż przy tworzeniu

tego wiązania odgrywają rolę niezapełnione orbitale  $3d$  fosforu. Jednakże, z uwagi na niedopasowanie energetyczne tych orbitali do orbitali  $4d$  rutenu, ich rola jest mniejsza niż powszechnie sądzono. Obecnie uznaje się, że w tworzeniu wiązania redonorowego odgrywają rolę orbitale antywiązące  $\sigma_{P-Ph}$ . Z uwagi na charakter wiązania metal-fosfina konieczne jest uwzględnienie wpływu ligandów fosfinowych na energię stanów wzbudzonych związanych z rozczepieniem orbitali  $d$  w polu ligandów, a także udział tych ligandów w procesach przeniesienia ładunku ( $CT$ ). Należy też podkreślić fakt dostępności stanów wzbudzonych związanych z przejściami wewnątrz samych ligandów fosfinowych ( $IL$ ). Ten temat jest w literaturze słabiej poruszany w porównaniu do wagi jaką przywiązuje się do ligandów N-heteroaromatycznych zwłaszcza w kontekście połączeń rutenu(II). Najbardziej obszernej charakterystyki odnośnie natury stanów wzbudzonych w fosfinowych związkach koordynacyjnych różnych metali przejściowych dokonali A. Vogler, H. Kunkely [57], na którą to pracę powołałam się w przypadku podanych przeze mnie przykładów.

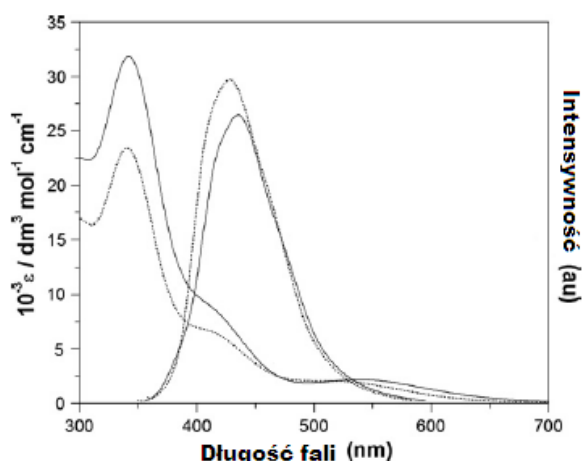
Występowanie emisyjnie aktywnych stanów wzbudzonych zlokalizowanych na jonie metalu ( $MC$ ) stwierdzono w przypadku związków koordynacyjnych metali  $d^8$ - i  $d^{10}$ -elektronowych. W przypadku koordynacyjnych związków z ligandami fosfinowymi takich jonów jak rod(I), platyna(II), iryd(I), złoto(I) często można spotkać sytuację, w której mamy do czynienia z przejściem prowadzącym do przeniesienia elektronu na niezajęty orbital częściowo zlokalizowany na jonie metalu oraz ligandzie fosfinowym. W takiej sytuacji stan wzbudzony jest określany jako mieszany  $MLCT/MC$ . W praktyce ze względów na tą interferencję pomiędzy orbitalami  $d_\pi$  metalu a orbitalami  $\pi^*$  ligandów bardzo rzadko stan wzbudzony może być określony jako czysty stan związany z polem ligandów ( $LF$ ). Przykładem tego typu związków koordynacyjnych z ligandem trifenylfosfinowym, emisyjnych w temperaturze pokojowej są  $[Pd^0(PPh_3)_4]$  ( $\lambda_{em} = 660$  nm,  $\Phi_{em} \sim 0.02$ ,  $\tau \sim 4$   $\mu$ s; THF),  $[Pt^0(PPh_3)_4]$  ( $\lambda_{em} = 740$  nm,  $\Phi_{em} \sim 4 \times 10^{-4}$ ,  $\tau = 1$   $\mu$ s; THF),  $[Au^I(PPh_3)_3]^+$  ( $\lambda_{em} = 512$  nm,  $\tau = 10$   $\mu$ s,  $CH_3CN$ ). Rozróżnienie pomiędzy stanami  $MC$  a wzbudzonymi stanami elektronowymi wynikającymi z przeniesienia ładunku od metalu do liganda ( $MLCT$ ) jest trudne i opiera się raczej na przyjęciu przewagi danego przejścia w procesie ekscytacji, np. dla związków koordynacyjnych  $[Ni^0(PPh_3)_2(CO)_2]$  ( $\lambda_{em} = 650$  nm,  $\lambda_{exc} = 380$  nm, r.t., ciało stałe),  $[W^0(CO)_2(diphos)_2]$  ( $\lambda_{em} = 568$  nm,  $\Phi_{em} = 0.14$ ,  $\tau = 0.14$   $\mu$ s, 77K, MeTHF),  $[Re^I(binap)(CO)_3Cl]$  ( $\lambda_{em} = 570$  nm,  $\lambda_{exc} = 338$  nm, r.t.) emisyjnie aktywny stan wzbudzony został opisany jako  $MLCT$ . Luminescencja ze stanów wzbudzonych związanych z przejściami przeniesienia ładunku wewnątrz liganda ( $ILCT$ ) jest natomiast charakterystyczna dla związków metali o konfiguracji  $d^{10}$ , np. stany wzbudzone scharakteryzowane jako  $^3\pi-a_\pi$

stwierdzono w przypadku  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)]$  ( $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$ , 77K, EtOH),  $[\text{Hg}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$ ). Natomiast dla  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_2(\text{BH}_4)]$  ( $\lambda_{\text{em}} = 395 \text{ nm}$ ,  $\tau \sim 2 \text{ }\mu\text{s}$ , 77K, toluen),  $[\text{Au}_2^{\text{I}}(\text{PPhMe}_2)_2\text{Br}_2]$  ( $\lambda_{\text{em}} = 360 \text{ nm}$ ,  $\tau \sim 200 \text{ }\mu\text{s}$ , 1.4K, ciało stałe) stan wzbudzony został określony jako  $\pi\pi^*$ .

W przypadku diiminowych związków koordynacyjnych różnych metali przejściowych o wzorze ogólnym  $[\text{M}(\text{L-L})_3]^{2+}$  (L-L = ligand diiminowy) problemem zwykle jest niska wydajność kwantowa obserwowanej luminescencji, która pochodzi od stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$ . Zastąpienie jednego lub dwóch ligandów diiminowych przez dwukleszczowe ligandy fosfinowe (dzięki właściwości  $\pi$ -akceptorowym tych ligandów) pozwala na zwiększenie wydajności kwantowych luminescencji. Tego typu wpływ był opisywany dla związków osmu(II) z fenantroliną jako ligandem diiminowym [58].  $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$  ma wydajność kwantową równą 0.016, gdy tymczasem związki  $[\text{Os}(\text{phen})(\text{dppene})_2]^{2+}$  oraz  $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{dppene})]^{2+}$  mają wydajność kwantową równą odpowiednio 0.518 oraz 0.138. Wpływ ligandów fosfinowych na właściwości luminescencyjne związków rutenu(II) można omówić na przykładzie wspomnianych w poprzednim rozdziale związków karbonylo- $\alpha$ -diiminowych o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{E})(\text{E}')(\text{CO})_2(\alpha\text{-diimina})]$ , wśród których pewną klasę reprezentują związki z jednym lub dwoma ligandami trifenylfosfinowymi jako ligandami aksjalnymi. W szerszym ujęciu to zagadnienie odwołuje się również do innych karbonylowych związków koordynacyjnych z ligandami heteroaromatycznymi i trifenylfosfiną. Przykładowo związki o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{dhatc})(\text{CO})(\text{B})(\text{EPh}_3)]$  (gdzie E = P, B = PPh<sub>3</sub>, py, pip, mor; E = As; B = AsPh<sub>3</sub>) wykazują luminescencję w zakresie 530 – 450 nm przy wzbudzeniach w zakresie 366 – 311 nm scharakteryzowanych jako przejścia typu  $\text{Ru}(4d_\pi) \rightarrow \pi^*(\text{diimina})$  [59]. Tymczasem w związkach o wzorze ogólnym  $[(\text{X})\text{Ru}(\text{CO})(\text{L-L})(\text{L}'_2)][\text{PF}_6]$  (gdzie X = H, CF<sub>3</sub>COO, Cl; L-L = 2,2'-bipirydył, 1,10-fenantrolina, 5-amino-1,10-fenantrolina, 4,4'-dikarboksylo-2,2'-bipirydył;  $\text{L}'_2 = 2\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_2\text{PPh}_2$ ) [58] uzyskano luminescencję z maksimum emisji w zakresie 590 – 647 nm przy wzbudzeniach w zakresie 410 – 450 nm. Związki te charakteryzują się wydajnością kwantową luminescencji od 0,08 do 0,25 (co jest wartością większą niż w przypadku  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ( $\Phi_{\text{em}} = 0.06$ )). Dłuższe czasy życia stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  (180 – 200 ns) zarejestrowano dla układów bipirydynowych niż dla fenantrolinowych (110 – 126 ns), jednakże czas życia stanu wzbudzonego  $^3\text{MLCT}$  dla  $[\text{Ru}(\text{TFA})(\text{CO})(5\text{-amino-1,10-phen})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)]$  wynosi 250 ns.

W literaturze dość liczne są też przykłady luminescencyjnych związków z dwu- i czterokleszczowymi zasadami Schiffa oraz koligandami karbonyłowymi

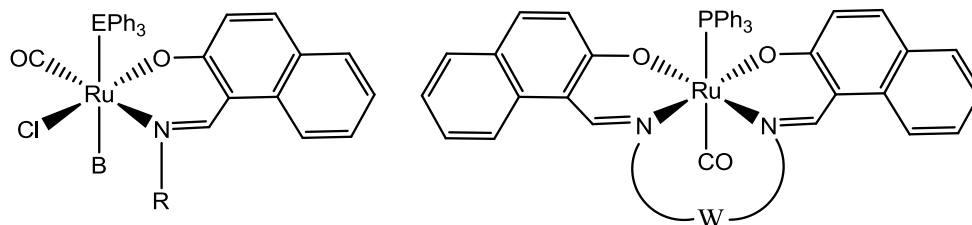
i trifenylofosfinowymi. Mimo podobieństwa strukturalnego w tej wydawałoby się dość wąskiej grupie związków mamy stosunkowo dużą różnorodność jeśli idzie o energię obserwowanej emisji. W tych związkach koordynacyjnych emisyjnie aktywne stany wzbudzone mogą pochodzić od przejść wewnątrz liganda (*IL*) bądź też przejść przeniesienia ładunku od metalu do liganda (*MLCT*). Pierwszą sytuację reprezentują związki koordynacyjne z *N*-[(2-pirydylo)metylideno]- $\alpha/\beta$ -aminonaftalenem ( $L_1/L_2$ ) jako ligandem N,N-donorowym w postaci związków chloro-karbonylowych  $[\text{RuCl}(\text{CO})(L_1/L_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$  oraz hydrido-karbonylowych  $[\text{RuH}(\text{CO})(L_1/L_2)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ , których pasma wzbudzenia w zakresie 335 – 343 nm, scharakteryzowane jako przejścia typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ , dają emisję w zakresie barwy niebieskiej światła widzialnego (415 nm – 435 nm) [60]. Czasy życia stanu wzbudzonego w tych związkach wynoszą od 1,38 ns do 4,51 ns. Wydajności kwantowe wahają się pomiędzy 0,54% a 1,68%. Widmo absorpcji i emisji  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(L_1)](\text{PF}_6)$  oraz  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(L_1)](\text{PF}_6)$  gdzie  $L_1 = N$ -[(2-pirydylo)metylideno]- $\alpha/\beta$ -aminonaftalen jest zaprezentowane na rysunku 2.14.



**Rys.2.14.** Widmo absorpcji i emisji dla  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(L_1)](\text{PF}_6)$  oraz  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(L_1)](\text{PF}_6)$  gdzie  $L_1 = N$ -[(2-pirydylo)metylideno]- $\alpha/\beta$ -aminonaftalen [60].

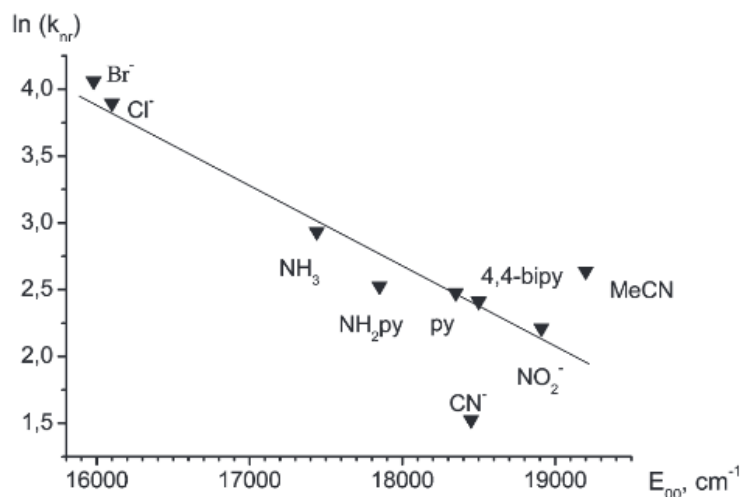
Natomiast w związkach koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{EPh}_3)(\text{B})(\text{L})]$  (gdzie: L – anion dwukleszczowej zasady Schiffa; E – P, B –  $\text{PPh}_3$ , py, pip; E – As, B –  $\text{AsPh}_3$ ), schematycznie przedstawionych na rysunku 2.15., maksima emisji przypadają na zakres pomiędzy 496 nm a 543 nm przy wzbudzeniach w zakresie 464 nm – 419 nm, które odpowiadają pasmom przeniesienia ładunku od metalu do liganda [61]. Przesunięcia Stokesa dla tych związków są w zakresie 56 – 91 nm. Podobne przesunięcia obserwowano również w przypadku związków z czterokleszczowymi zasadami Schiffa. Związki koordynacyjne

o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{B})(\text{L})]$  gdzie (L – dianion czterokleszczowej zasady Schiffa, B –  $\text{PPh}_3$ ) emitują promieniowanie świetlne z zakresu 474 – 552 nm przy wzbudzeniach przypadających na zakres 409 – 485 nm [62]. Wzbudzenia w tym obszarze energii scharakteryzowano jako przejścia typu  $d_\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*$  (diimina).



**Rys.2.15. Związki koordynacyjne z dwu- oraz czterokleszczowymi zasadami Schiffa: o wzorze ogólnym  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{EPh}_3)(\text{B})(\text{L})]$  (gdzie: L – anion dwukleszczowej zasady Schiffa; E – P, B –  $\text{PPh}_3$ , py, pip; E – As, B –  $\text{AsPh}_3$ ; R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ) [61] oraz  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{B})(\text{L})]$  gdzie (L – dianion czterokleszczowej zasady Schiffa, W =  $-(\text{CH}_2)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)-$ ,  $-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ ; B –  $\text{PPh}_3$ ) [62].**

Serię bipirydynowych związków koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)\text{X}]^{n+}$  (X = Cl, Br, CN,  $\text{NO}_2$  (n = 1); pirydyna (py), 4-aminopirydyna ( $\text{NH}_2\text{py}$ ), 4,4'-bipirydyna (4,4'-bpy),  $\text{NH}_3$ , MeCN (n= 2)) przebadano szerzej pod kątem ścieżki dezaktywacji stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  [63]. Związki te są nieemisyjne w temperaturze pokojowej za wyjątkiem  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{CN})]^+$ . Natomiast w temperaturze 77K wykazują luminescencję o typowym dla związków bipirydynowych wibronowym kształcie z dobrze wykształconymi dwoma pasmami emisji. Odstęp między maksimami emisji wynosi od  $1300\text{ cm}^{-1}$  do  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Maksima emisji mieszczą się w zakresie od 650 nm do 531 nm w zależności od rodzaju liganda X (X = Cl, Br, CN,  $\text{NO}_2$ ; pirydyna (py), 4-aminopirydyna ( $\text{NH}_2\text{py}$ ), 4,4'-bipirydyna (4,4'-bpy),  $\text{NH}_3$ , MeCN). Czasy życia stanów wzbudzonych zawierają się w granicach od 1,7  $\mu\text{s}$  do 10,7  $\mu\text{s}$ , a wydajności kwantowe od około 1% do nawet 27%. Rysunek 2.16. przedstawia zależność logarytmu naturalnego ze stałej nieradiacyjnej procesu zaniku od przerwy energetycznej pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym w tych związkach.



**Rys. 2.16. Zależność logarytmu naturalnego ze stałej nieradiacyjnej procesu zaniku od przerwy energetycznej pomiędzy stanem podstawowym a wzbudzonym [63]**

Jednodiiminowe związki o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})(\text{L}_2)(\text{L}')]$  (gdzie  $\text{L}_2 = \text{trans-2PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \eta^2\text{-4,4'-dikarboksypirydyna}$ ;  $\text{L}_2 = \text{trans-2Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{L}' = 2,2'\text{-bipirydyna}$ ;  $\text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCHCHPPh}_2$ ,  $\text{L}' = \eta^2\text{-5-amino-1,10-fenantrolina}$ ;  $\text{L}_2 = \text{trans-2PPh}_3$ ,  $\text{L}' = \eta^2\text{-4-karboksyaldehid-4'-metylobipirydyna}$ ), które w stosunku do  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  wykazują dłuższy czas życia stanów wzbudzonych i zwiększoną wydajność kwantową luminescencji były przedmiotem badań nad możliwością immobilizacji do warstwy SPC (*silica polyamine composites*). Takie immobilizowane na powierzchni związki wykazują 1,4- do 8-krotnie dłuższy czas życia luminescencji [64]. Podobnie  $[(\text{H})\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dcbpy})][\text{PF}_6]$  ( $\text{dcbpy} = 4,4'\text{-dikarboksy-2,2'-bipirydył}$ ) oraz  $[(\text{H})\text{Ru}(\text{CO})(\text{dppene})(5\text{-amino-1,10-phen})][\text{PF}_6]$  ( $\text{dppene} = \text{bis(difenylfosfino)etylen}$ ;  $\text{phen} = \text{fenantrolina}$ ) wprowadzone do membrany fosfolipidowej charakteryzowały się wydłużeniem czasów zaniku luminescencji w stosunku do wolnych związków, co jest istotne w aspekcie badań biofizycznych [65].

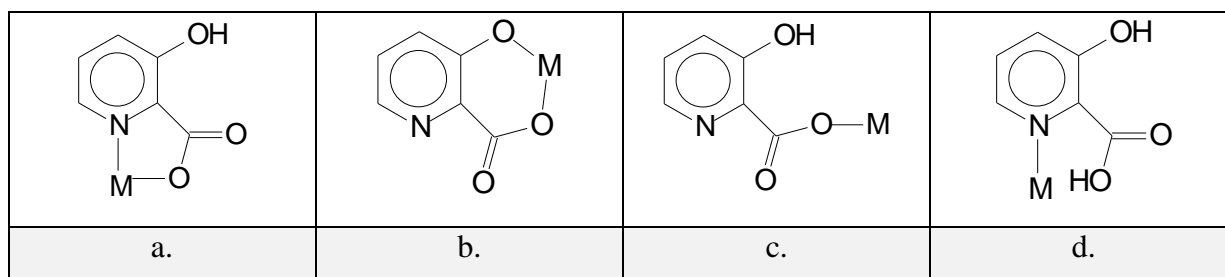
## 2.4 Przegląd zastosowanych ligandów N-heterocyklicznych

### 2.4.1 Ligandy pochodne pirydyny

W obszarze chemii koordynacyjnej związki z ligandami pirydynowymi są bardzo liczne w przeciwieństwie do ligandów imidazolowych. Dla rutenu baza *CCDC* zawiera 4809 związków koordynacyjnych z pirydyną i jej pochodnymi, a w przypadku pochodnych imidazolu liczba znalezionych struktur wynosi 24. Wśród zastosowanych przeze mnie takich ligandów na uwagę zasługują hydroksylowe pochodne kwasu pirydyno-2-karboksylowego (kwasu pikolinowego), mianowicie kwas 3-hydroksypikolinowy oraz kwas 6-hydroksypikolinowy. Pochodne kwasu pirydyno-2-karboksylowego, a także kwasu

pirydyno-3-karboksylowego (kwasu nikotynowego) i kwasu pirydyno-4-karboksylowego (kwasu izonikotynowego) są bardzo istotne przede wszystkim w kontekście aktywności biofizycznej. Liczne związki rutenu z tymi ligandami były badane jako związki o aktywności cytotoksycznej, a także przeciwgruźliczej oraz, z drugiej strony, jako katalizatory, między innymi w reakcjach metatezy olefin [66– 78].

Związki te jako ligandy wykazują zróżnicowanie sposobów koordynacji, przy stosunkowo prostej budowie cząsteczkowej. W przypadku kwasu 3-hydroksypikolinowego mamy do czynienia z następującymi najczęściej występującymi sposobami koordynacji, schematycznie przedstawionymi na rysunku 2.17.[79, 80].



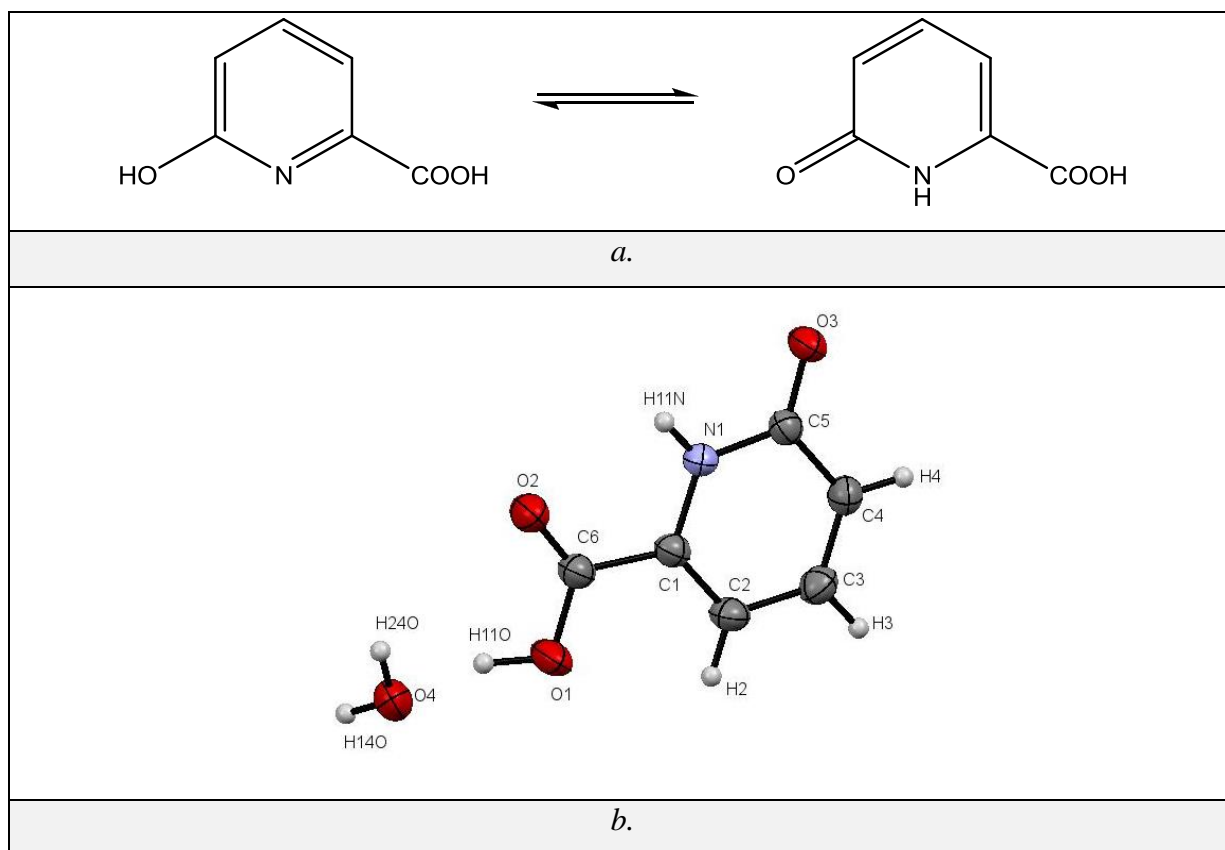
**Rysunek 2.17. Sposoby koordynacji do metalu kwasu 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowego.**

W przeważającej liczbie przypadków ligand ten jest ligandem N,O-donorowym i koordynacja do metalu zachodzi poprzez azot heterocykliczny oraz zdeprotonowaną grupę karboksylową (rysunek 2.17.a). Powstają wówczas pierścienie pięcioczłonowe. Ten sposób koordynacji był opisany w przypadku związków renu(V), rutenu(II), wanadu(IV), molibdenu(VI), wolframu(VI), manganu(II), miedzi(II), żelaza(II), kobaltu(II), palladu(II), platyny(II), cynku(II), cyny(IV), bizmutu(III) i złota(III) [80– 86]. Możliwa jest również koordynacja do metalu poprzez zdeprotonowaną grupę karboksylową oraz zdeprotonowaną grupę hydroksylową (rysunek 2.17.b). Tak skoordynowany ligand O,O-donorowy tworzy z atomem centralnym pierścienie sześcioczłonowe, których powstanie stwierdzono w przypadku niektórych związków z jonami lantanowców [87]. Prócz dwukleszczowych sposobów koordynacji, ta prosta cząsteczka organiczna, koordynuje również jako ligand jednokleszczowy poprzez tlen zdeprotonowanej grupy karboksylowej lub poprzez azot pierścienia pirydynowego (rysunek 2.17.c i 2.17.d). Rozmieszczenie podstawników w cząsteczce liganda stwarza również możliwość koordynacji mostkowej. Koordynację mostkową typu  $\mu$ -O,O',N stwierdzono w przypadku związków koordynacyjnych wanadu(IV) [88].

Kwas 6-hydroksypikolinowy jako izomer kwasu 3-hydroksypirydynowego, dodatkowo wykazuje tautomerię keto-enolową ze względu na labilny atom wodoru grupy

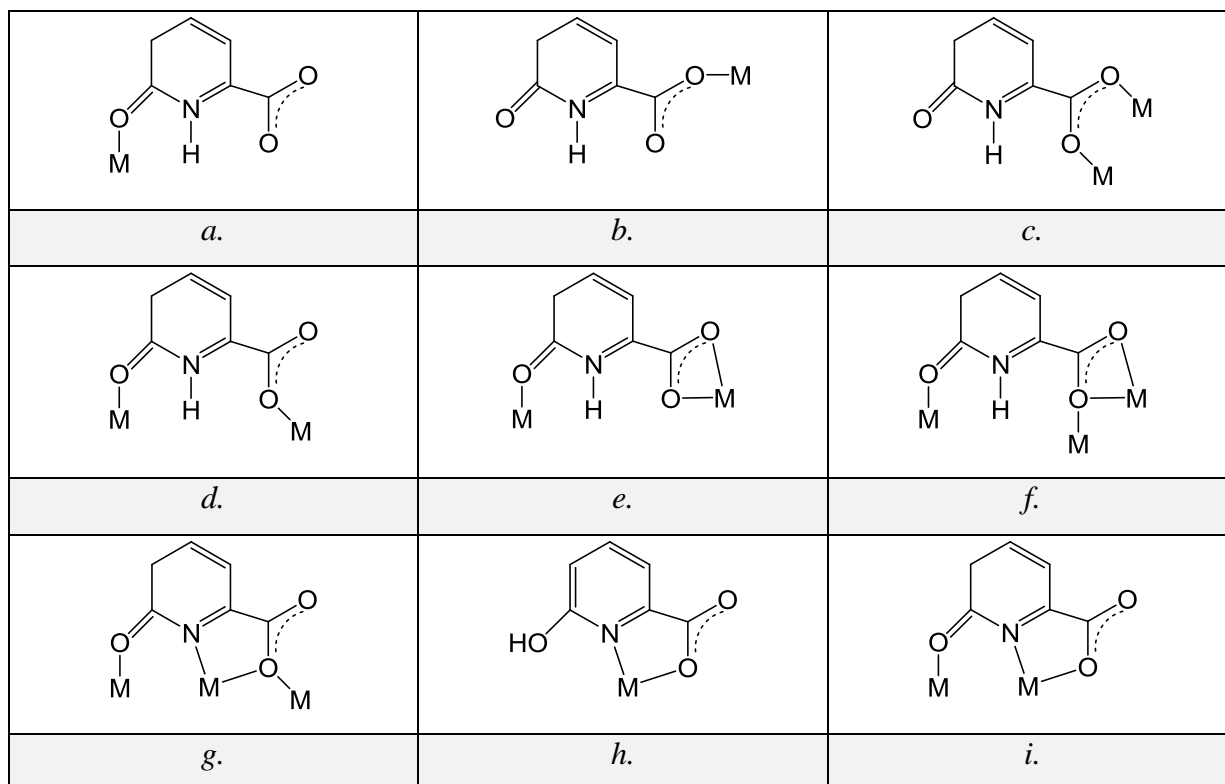
hydroksylowej w pozycji  $\alpha$  w stosunku do azotu heterocyklicznego. Poszczególne formy są przedstawione na rysunku 2.18.a. [89].

Forma ketonowa jest charakterystyczna dla wolnego liganda w postaci krystalicznej (2.18.b.)[89]. Natomiast w przypadku monomerycznych związków koordynacyjnych najczęściej obserwuje się skoordynowaną formę enolową (np. związki miedzi(II), kobaltu(II), rutenu(II), niklu(II)) [90 – 92]. Skoordynowana forma ketonowa była obserwowana w przypadku polimerycznych i dimerycznych związków miedzi, manganu i cynku oraz supramolekularnych połączeń lantanowców (lantan, europ, iterb, erb) [93]. Schemat różnych sposobów koordynacji tego liganda przedstawia rysunek 2.19. [94].



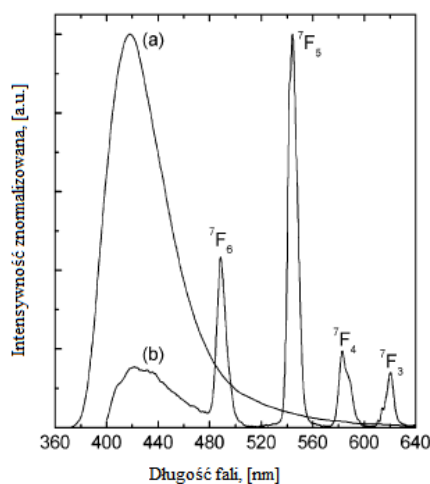
**Rysunek 2.18. Tautomeria keto-enolowa kwasu 6-hydroksypirydyno-2-karboksylowego. a. schemat; b. struktura cząsteczkowa formy ketonowej. (Elipsoidy przedstawiono z prawdopodobieństwem 50% w temperaturze 296K)**





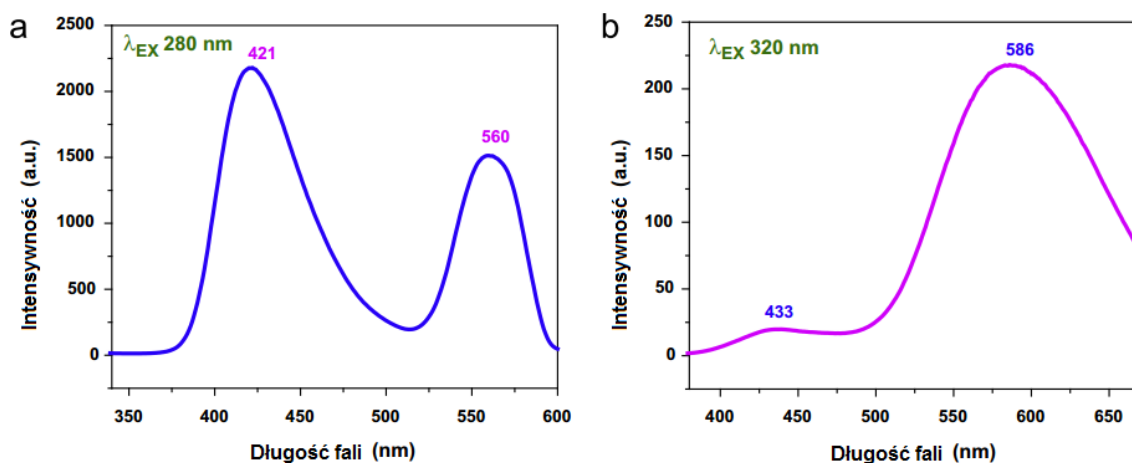
**Rysunek 2.19. Sposoby koordynacji do metalu kwasu 6-hydroksypirydino-2-karboksylowego.**

W kontekście właściwości luminescencyjnych pochodne kwasu pikolinowego odgrywają rolę w związkach koordynacyjnych lantanowców [95]. Wraz z pochodnymi kwasu nikotynowego, były stosowane jako ligandy umożliwiające przeniesienie energii od liganda do centrum metalicznego (*Ligand to Metal Energy Transfer*). Przykładowe widma emisji dla kwasu 3-hydroksypikolinowego oraz  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(3\text{-OHpicH})_2(\mu\text{-}3\text{-OHpicH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  przedstawiono na rysunku 2.20. [2].



**Rysunek 2.20. Widma fotoluminescencji liganda (a) oraz  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(3\text{-OHpicH})_2(\mu\text{-}3\text{-OHpicH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (b) w temperaturze pokojowej.**

Wolny ligand jest emisyjny w zakresie barw zielononiebieskiej z maksimum emisji około 418 nm, które może być scharakteryzowane jako pochodzące od stanów wzbudzonych typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Po wprowadzeniu do sfery koordynacyjnej metalu na widmie emisji obserwowane jest obniżenie intensywności tego pasma w stosunku do linii charakterystycznych dla przejść wewnątrz metalu ( $LF$ ). Zwykle też w zależności od jonów metalu pasma  $\pi \rightarrow \pi^*$  na widmach emisji związków koordynacyjnych są przesunięte na skali energii w stosunku do pasm wolnego liganda. W tym wypadku wprowadzenie hydroksylowych pochodnych kwasów pirydynokarboksylowych do związku koordynacyjnego powoduje uzyskanie struktur elektronowych, w których ligand ma za zadanie absorbować szeroki zakres energii i następnie poprzez przeniesienie energii do centrum metalicznego wzmocnić luminescencję charakterystyczną dla jonów lantanowców. Proces ten jest oczywiście możliwy tylko wówczas, gdy struktura elektronowa liganda stwarza możliwość rezonansu fluorescencyjnego z termami charakterystycznymi dla atomów centralnych [95]. Właściwości ligandów pochodnych kwasu pikolinowego zostały również wykorzystane w związkach irydu(III) oraz platyny(II) w kontekście wydajnej elektrofosforyscencji [96 – 99]. Ligandy pikolinowe, w tym wypadku jako ligandy towarzyszące, zmieniają poprzez swoje właściwości donorowo-akceptorowe, zdolność centrum metalicznego do oddania elektronów na rzecz wzbudzenia zachodzącego pomiędzy orbitalami atomu centralnego a orbitalami  $\pi^*$  innych ligandów (tzw. ligandów głównych) obecnych w sferze koordynacji. Natomiast udział liganda pikolinowego w przejściu  $MLCT$  stwierdzono dla polimeru koordynacyjnego ołowiu(II) z kwasem 3-hydroksypikolinowym o wzorze  $[Pb_2(3-OHpicH)_4]_n$ . Widma emisji liganda oraz polimeru w ciele stałym są zaprezentowane na rysunku 2.21. [79]. W tym wypadku stany wzbudzone powstają na skutek przejścia pomiędzy orbitalami  $4s^2$  metalu a  $\pi^*$  kwasu 3-hydroksypikolinowego. Stąd obserwowana luminescencja jest przesunięta batochromowo względem widma emisji liganda.



**Rysunek 2.21. Widma emisji kwasu 3-hydroksypikolinowego (a) oraz polimeru koordynacyjnego  $[\text{Pb}_2(\text{picOH})_4]_n$  (b).**

Właściwości donorowo-akceptorowe pierścienia pirydynowego (i każdego innego pierścienia heteroaromatycznego) silnie zależą od obecności grup funkcyjnych wyciągających bądź oddających elektrony do pierścienia heteroaromatycznego. To z kolei wpływa na siłę i charakter oddziaływania pomiędzy atomem centralnym a atomem donorowym pierścienia heterocyklicznego. W ten sposób możliwe jest modyfikowanie właściwości samego centrum metalicznego (ładunek), a w efekcie kształtowanie natury stanów wzbudzonych związków koordynacyjnych. Szczególną uwagę w tym względzie poświęciłam 4-podstawionym pochodnym pirydyny (tj. 4-(pirolidyno)-pirydynie, 4-(4-nitrobenzylo)pirydynie) jako N-donorowym ligandom jednokleszczowym. Grupa pirolidynowa w 4-(pirolidyno)-pirydynie jako niearomatyczny pierścień heterocykliczny posiadający wolną parę elektronową na heteroatomie azotu jest grupą oddającą elektrony. W przypadku 4-(4-nitrobenzylo)pirydyny dwa układy aromatyczne (pirydynowy i fenyłowy) są oddzielone poprzez jeden alkilowy atom węgla, a dodatkowo w strukturze liganda obecna jest silna grupa wyciągająca elektrony jaką jest grupa nitrowa. Ligand ten był stosowany w związkach platyny(II) z 2,9-difenylo-1,10-fenantroliną (dpp) jako wygaszacz luminescencji pochodzącej od stanów wzbudzonych  $^3\text{MLCT}$  (powstałych na skutek przejść pomiędzy orbitalami jonu centralnego a orbitalami  $\pi^*_{\text{dpp}}$ ) [100].

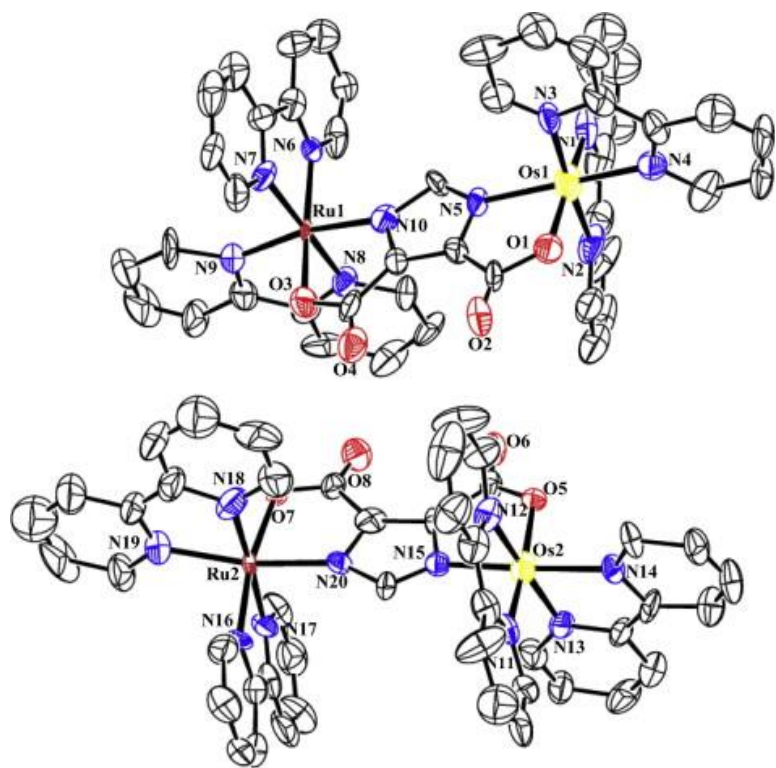
#### 2.4.2 Ligandy pochodne imidazolu

Ligandy pochodne imidazolu wykorzystywane były między innymi w luminescencyjnych polimerach baru(II), ołowiu(II), kadmu(II) i cynku(II) [101 – 107]. W polimerach koordynacyjnych ligand skoordynowany do centrum metalicznego jest istotny nie tylko z punktu widzenia uzyskania właściwości luminescencyjnych, ale przede wszystkim

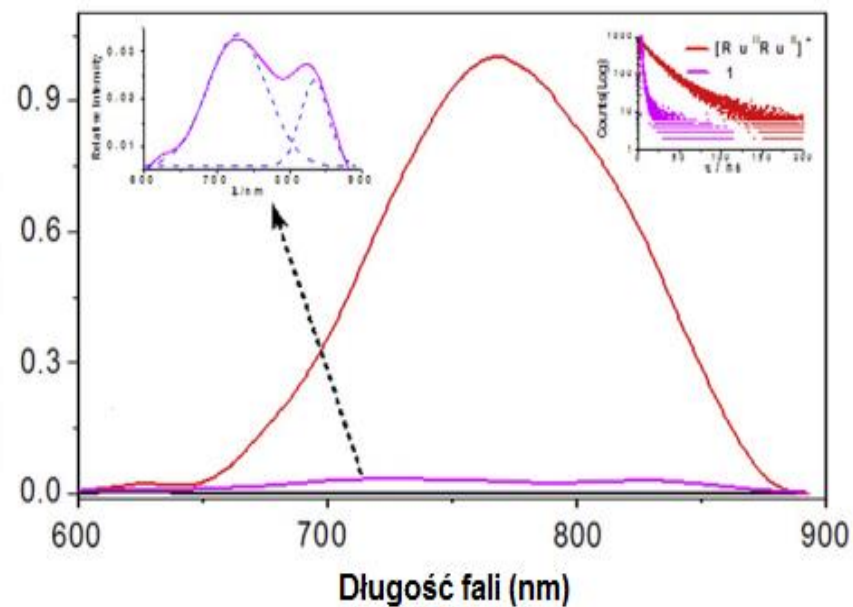
odgrywa rolę w tworzeniu odpowiedniej topologii polimeru (1D, 2D, 3D). Imidazol i jego pochodne ze względu na obecność dwóch heteroatomów azotu w cząsteczce mają możliwość koordynacji mostkowej.

Pod kątem właściwości luminescencyjnych dotychczasowa uwaga koncentrowała się na związkach koordynacyjnych z pochodnymi karboksylowymi imidazolu [104 –112]. Kwas imidazolo-4,5-dikarboksylowy jako ligand mostkowy występuje w heterobimetalicznych związkach rutenu(II) i osmu(II). Związek  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]ClO_4$  (gdzie  $imdc^{3-}$  = anion kwasu imidazolo-4,5-dikarboksylowego) jest przykładem związku, w którym stwierdzono zjawisko wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii z rutenu(II) do osmu(II), odbywające się za pośrednictwem liganda mostkowego. Przeniesienie energii następuje pomiędzy stanami wzbudzonymi  $^3MLCT$  chromoforowej (donorowej) części rutenowej i akceptorowej części osmowej zachodzące ze stałą szybkości równą  $k_{en} = 4.49 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Na rysunku 2.22. przedstawiono strukturę cząsteczkową dimeru oraz porównanie widm fotoluminescencji  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$ ,  $[(bpy)_2Ru(imdc)Ru(bpy)_2]^+$  oraz  $[(bpy)_2Os(imdc)Os(bpy)_2]^+$  [112].

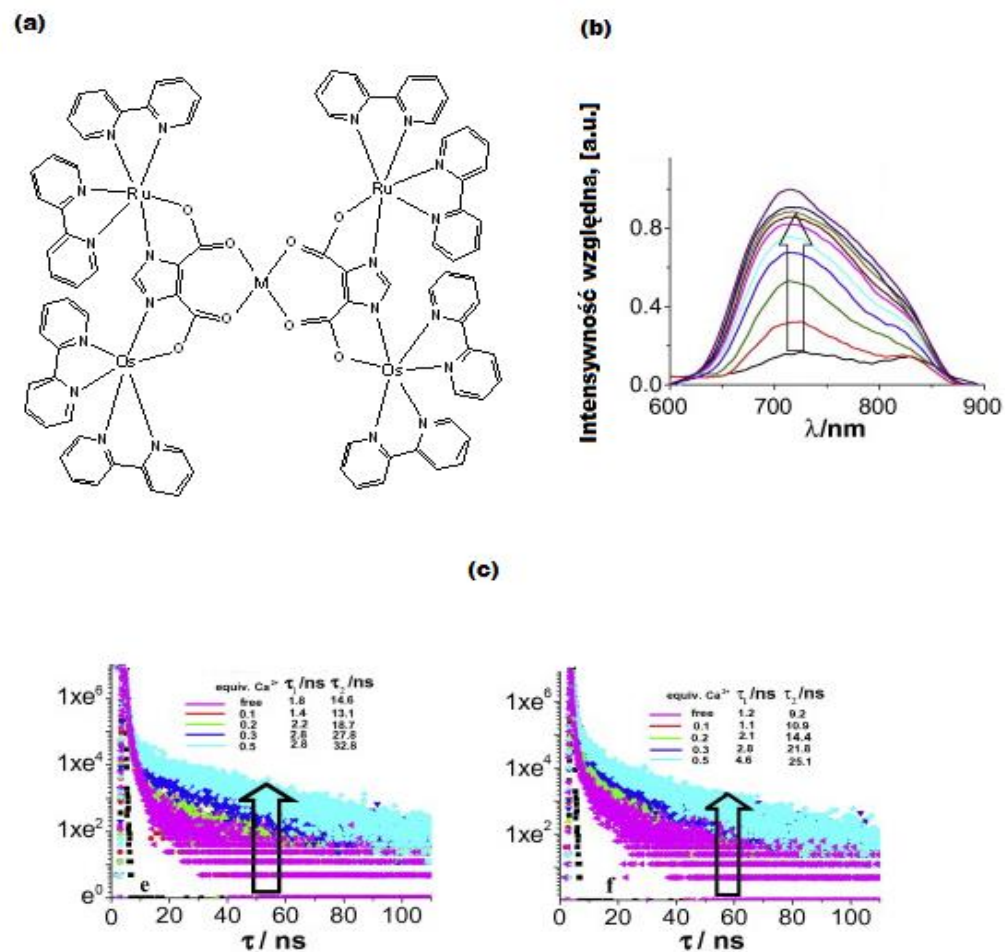
W przypadku dimeru rutenowo-osmowego dwa pasma emisji pochodzą od dwóch różnych centrów metalicznych, przy czym pasmo emisji z maksimum przy 728 nm pochodzi od  $[Ru(bpy)_2]^{2+}$ , a pasmo 836 nm od  $[Os(bpy)_2]^{2+}$ . Ponadto w stosunku do  $[(bpy)_2Ru(imdc)Ru(bpy)_2]^+$  zaobserwowano zmniejszenie intensywności, wydajności kwantowej i skrócenie czasów zaniku, co świadczy o wygaszeniu luminescencji spowodowanym przeniesieniem energii od fragmentu  $[Ru(bpy)_2]^{2+}$  do  $[Os(bpy)_2]^{2+}$ . Zastosowanie kwasu 4,5-imidazolidikarboksylowego jako łącznika umożliwia kontrolowanie procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia energii poprzez wprowadzenie do cząsteczki kationów metali alkalicznych (np.  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), a także kationów  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Powstają wówczas związki o wzorze strukturalnym zaprezentowanym na rysunku 2.23.a. W obecności kationów metali jako uczulaczy obserwowany jest wzrost intensywności i czasów zaniku luminescencji pochodzącej od dimeru  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$  (rysunek 2.23.b. oraz c.) [112]. Kationy różnych metali skoordynowane poprzez atomy tlenu grup karboksylowych liganda łącznikowego obniżają stałą szybkości przeniesienia energii pomiędzy centrami metalicznymi.



Względna intensywność emisji (a.u.)

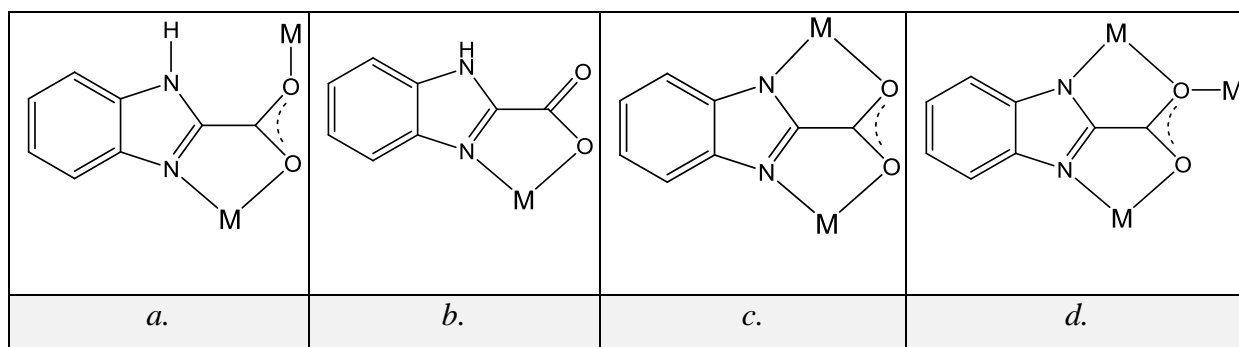


Rysunek 2.22. Struktura cząsteczkowa dimeru  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$  (elipsoidy przedstawiono z prawdopodobieństwem 30%, atomy wodoru pominięto) oraz porównanie widm emisji  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$  (różowy),  $[(bpy)_2Ru(imdc)Ru(bpy)_2]^+$  (czerwony) oraz  $[(bpy)_2Os(imdc)Os(bpy)_2]^+$  (czarny) (rysunek wewnętrzny lewy: dekonwolucja widma  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$ ; prawy: czas zaniku luminescencji  $[(bpy)_2Ru(imdc)Os(bpy)_2]^+$ ,  $[(bpy)_2Ru(imdc)Ru(bpy)_2]^+$ ).



Rysunek 2.23. (a) schemat struktury  $\{M[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{imdc})\text{Os}(\text{bpy})_2]\}^{n+}$ , (b) zmiany widma emisji  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{imdc})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$  pod wpływem dodatku jonów  $\text{Ca}^{2+}$  (roztwór dichlorometanowy, 298K), (c) zmiany krzywych zaniku luminescencji  $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{imdc})\text{Os}(\text{bpy})_2]^+$  pod wpływem dodatku jonów  $\text{Ca}^{2+}$  (roztwór dichlorometanowy, 298K).

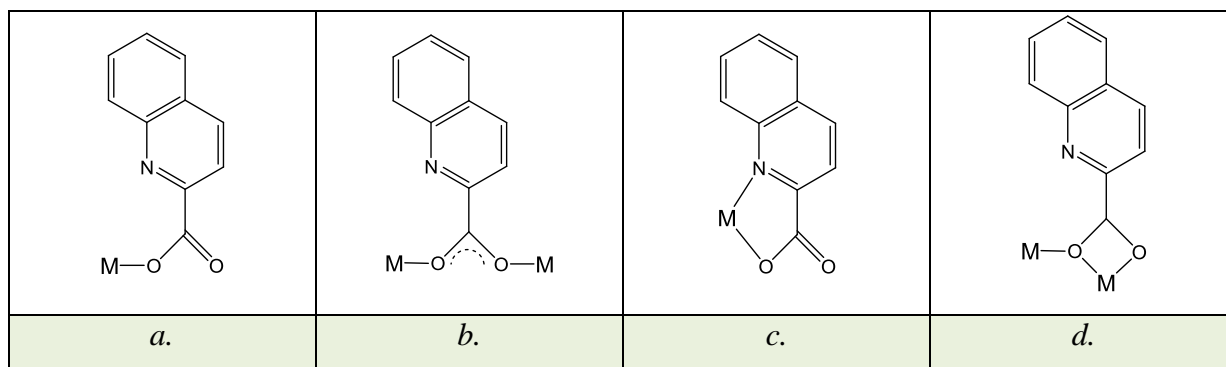
Szczególnie interesujące jako ligandy są związki organiczne posiadające duży (przestrzennie) układ sprzężonych wiązań  $\pi$ . Taka sytuacja ma miejsce w przypadku pochodnych benzimidazolu (np. kwas 1H-benzimidazolo-2-karboksylowy). Benzimidazol jest efektywniejszym chromoforem niż imidazol, co umożliwia zastosowanie kwasu 1H-benzimidazolo-2-karboksylowego jako fotouczulacza procesów przeniesienia elektronów od liganda do metalu w związkach europu(III), terbu(III) [113]. Podobnie jak to miało miejsce dla kwasów pikolinowych, w przypadku kwasu benzimidazolowego również występuje „elastyczność koordynacyjna”. Różne sposoby koordynacji kwasu 1H-benzimidazolo-2-karboksylowego zaprezentowałam na rysunku 2.24. [113].



**Rysunek 2.24. Sposoby koordynacji do metalu kwasu benzimidazolo-2-karboksylowego. [113]**

### 2.4.3 Ligandy pochodne chinoliny

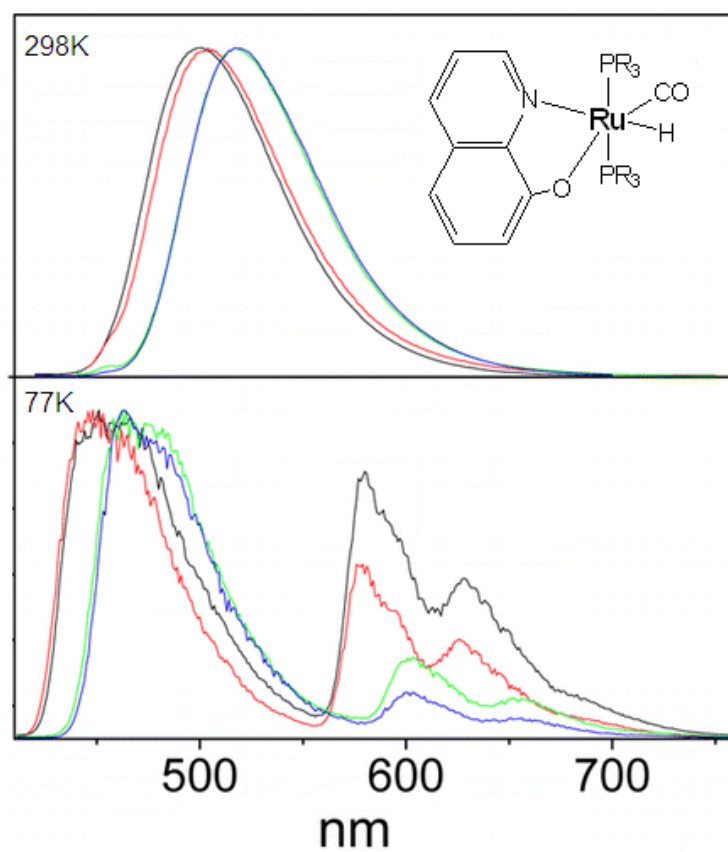
Kwas chinolinowy, oraz jego pochodne, jest stosowany jako efektywny ligand kleszczowy w luminescencyjnych związkach prazeodymu(III), europu(III) odgrywając rolę w przejściach elektronowych związanych z przeniesieniem ładunku od liganda do metalu (*LMCT*) [114]. Związki te wykazują fosforescencję w zakresie barwy czerwonej lub zielonej pod wpływem ekscytacji długością fali z zakresu 350–400 nm. Szerokie zastosowanie tych ligandów wynika również z różnorodności sposobów koordynacji, przedstawionych na rys. 2.25.



**Rys. 2.25. Sposoby koordynacji do metalu kwasu chinolino-2-karboksylowego [114]**

Badania nad związkami koordynacyjnymi różnych metali z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi koncentrują się na możliwości wykorzystania takich układów jako domieszek w organicznych diodach luminescencyjnych z jednej strony, a z drugiej jako sensorów chemicznych w zastosowaniach biofizycznych (np. bioobrazowanie) [115 –121]. W kontekście materiałów oledowych najbardziej znane i szeroko stosowane są związki koordynacyjne glinu(III) z tymi ligandami [118 –119, 121–123]. Istnieje również szeroka literatura na temat materiałów OLED-owych opartych na związkach koordynacyjnych metali przejściowych, np. cynku, kadmu, miedzi, rtęci, palladu, platyny, rutenu, osmu, czy związków lantanowców, np. samaru, europu, erbu, terbu [116, 124–133] z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi. Większość związków metali przejściowych z tymi ligandami wykazuje luminescencję pochodzącą od stanów wzbudzonych związanych z przejściami wewnątrz liganda (*Ligand Centered* – *LC*). W zależności od zastosowanego metalu mamy do czynienia z fluorescencją, fosforescencją lub emisją związaną z mieszanymi singletowo-trypletowymi stanami wzbudzonymi. Dotychczas badane związki rutenu(II) z 2-metylo-8-hydroksychinoliną oraz podstawionymi w pozycji 5 pierścienia chinolinowego pochodnymi 8-hydroksychinoliny na bazie prekursorów  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  [134] w temperaturze pokojowej były emisyjne w zakresie barwy zielonej. Wykazywały one fluorescencję związaną ze stanami wzbudzonymi  $^1\text{LC}$ . Dopiero w niskiej temperaturze związki te wykazywały dodatkowe pasmo emisji w zakresie barwy czerwonej pochodzące od trypletowych stanów wzbudzonych zlokalizowanych na ligandzie. Taka sytuacja wynikać może po części z faktu, że przejście interkombinacyjne pomiędzy stanami  $^1\text{LC}$  a  $^3\text{LC}$  dokonuje się z niską wydajnością, a po części jest związane z faktem, że proces nieradiacyjnej relaksacji ze stanu wzbudzonego  $^3\text{LC}$  dokonuje się w sposób bardzo efektywny. Widma luminescencji w temperaturze 77K oraz 298K takich związków koordynacyjnych zostały przedstawione na rysunku 2.26. Przy rozpatrywaniu właściwości luminescencyjnych związków rutenu(II) z pochodnymi 8-hydroksychinoliny, istotne są również emisyjne stany wzbudzone związane z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda, *MLCT* [135]. Nasuwa się więc wniosek, że rzeczywisty charakter emisyjnego stanu wzbudzonego jest bardziej skomplikowany niż to dotychczas opisywano, bowiem dla związków koordynacyjnych rutenu(II) z tymi ligandami nie uwzględniano możliwości interferencji stanów  $^3\text{LC}$  z  $^3\text{MLCT}$ . Natomiast tego typu oddziaływanie jest możliwe i było wcześniej opisywane w przypadku niektórych związków rutenu(II) [36].





**Rys. 2.26. Właściwości luminescencyjne związków rutenu(II) z pochodnymi 8-hydroksychinoliny [134]**

### 3 CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### 3.1 Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
<b>Odczynniki do syntezy prekursorów</b>		
chlerek rutenu(III) uwodniony	cz.d.a	ABCR
trifenylfosfina	cz.d.a	Sigma Aldrich
formaldehyd (38% roztwór wodny stabilizowany amylem)	cz.d.a	POCh
<b>Ligandy pseudohalogenowe</b>		
cyjanian sodu(II)	cz.d.a	POCh
azydek sodu	cz.d.a	POCh
tiocyjanian amonu	cz.d.a	POCh
<b>Ligandy heteroaromatyczne</b>		
kwasy 1-metylo-1H-imidazolo-2-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy benzimidazolo-2-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy 6-hydroksypirydyno-2-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy chinolino-2-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy izochinolino-1-karboksylowe	cz.d.a	Sigma Aldrich
2-metylo-4(5)-nitroimidazol	cz.d.a	Sigma Aldrich
2-metylo-8-hydroksychinolina	cz.d.a	Sigma Aldrich
kwasy 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowe	cz.	[136 – 138]
kwasy 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowe	cz.	[136, 138]
8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinolina	cz.	[139]
2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
4-pirolidynopirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
4-(4-nitrobenzylo)pirydyna	cz.d.a	Sigma Aldrich
<b>Rozpuszczalniki, odczynniki do spektroskopii</b>		
metanol	cz.d.a	CHEMPUR

aceton	cz.d.a	CHEMPUR
dichlorometan	cz.d.a	CHEMPUR
2-metoksyetanol	cz.d.a	Sigma Aldrich
acetonitryl	cz.d.a	CHEMPUR
acetonitryl do spektroskopii	Spektroskopowo czysty	POCh
metanol do spektroskopii	Spektroskopowo czysty	POCh
etanol do spektroskopii	Spektroskopowo czysty	POCh
dichlorometan do spektroskopii	Spektroskopowo czysty	POCh
LUDOX <sup>®</sup> (40% zawiesina wodna)	Spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
Bromek potasu do spektroskopii IR	Spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
Chloroform deuterowany do spektroskopii NMR	Spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich
DMSO deuterowane do spektroskopii NMR	Spektroskopowo czysty	Sigma Aldrich

### 3.2 Synteza fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)

#### 3.2.1 Synteza $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ oraz $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Prekursory  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  zostały otrzymane zgodnie z metodami syntezy opisanymi w literaturze [140 – 141]

**$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ .** Roztwór 0,52 g (2,0 mmol)  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  w 20 cm<sup>3</sup> 2-metoksyetanolu oraz 40 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu formaldehydu dodano szybko, ciągle mieszając do wrzącego roztworu 3,16 g trifenylfosfiny (12 mmol) w 60 cm<sup>3</sup> 2-metoksyetanolu. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 10 minut i pozostawiono do ostygnięcia. Następnie wytrącony kremowo-biały osad odsączono i przemyto etanolem, wodą, etanolem, n-heksanem. Suszono na powietrzu. Wydajność reakcji wynosi 93%.

**[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**. Sporządzono roztwór 1 g (3,8 mmol) RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O w 250 cm<sup>3</sup> metanolu i gotowano go przez 5 minut pod azotem. Po ochłodzeniu dodano do roztworu sześciokrotny nadmiar trifenylfosfiny (6,0 g; 22,9 mmol). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po tym czasie wytrącony ciemnobrunatny krystaliczny osad odsączono z ochłodzonej mieszaniny reakcyjnej i przemyto eterem dietylowym. Suszono na powietrzu. Wydajność reakcji wynosi 74%.

### 3.2.2 Synteza związków [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (X = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>)

Związki [RuH(N<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oraz [RuH(NCO)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] otrzymano w reakcji wyjściowego [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz niewielkiego nadmiaru azydku sodu lub cyjanianu sodu (0,020 g; 2,2·10<sup>-4</sup> mol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w metanolu (60 cm<sup>3</sup>) przez 4 godziny, następnie otrzymany roztwór ochłodzono i przesączono. Monokryształy podatne do analizy rentgenostrukturalnej otrzymano przez powolne odparowanie mieszaniny reakcyjnej.

**[RuH(N<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (1).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem stosując [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz azydek sodu (0,020 g; 2,2·10<sup>-4</sup> mol). Jasnożółte kryształy otrzymano z wydajnością równą 62%.

Analiza elementarna: C<sub>55</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>OP<sub>3</sub>Ru. Obliczona: C 68,89; H 4,83; N 4,38%; wyznaczona: C 68,85; H 4,86; N 4,37%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3054 ν<sub>ArH</sub>; 2053 ν<sub>N<sub>3</sub></sub>; 1924 ν<sub>(CO/Ru-H)</sub>; 1583, 1570, 1479 δ<sub>(C-CH<sub>3</sub>poza płaszczyznę)</sub>; 1433 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 1090 δ<sub>(C-CH<sub>3</sub> płaszczyznę)</sub>; 742 δ<sub>(C-C poza płaszczyznę)</sub>; 696 δ<sub>(C-C płaszczyznę)</sub>; 517 δ<sub>(Ru-(H)CO)</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,87–6,01 (m, PPh<sub>3</sub>); -4,44 (t, J = 19.3 Hz, H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 40,11 (d, J = 15,9 Hz, PPh<sub>3</sub>); 39,13 (s, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 206,8; 134,1; 133,1; 132,2; 132,1; 131,9; 131,9; 128,6; 128,4; 128,1.

UV-Vis (nm, (logε)): 342 (1,26); 259 (sh), 201 (4,92).

**[RuH(NCO)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem stosując [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz cyjanian sodu (0,020 g; 2,2·10<sup>-4</sup> mol). Otrzymano bezbarwne kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 65 %.

Analiza elementarna: C<sub>56</sub>H<sub>46</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>Ru. Obliczona: C 70,14; H 4,83; N 1,46%; wyznaczona: C 70,12; H 4,80; N 1,47%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055  $\nu_{\text{ArH}}$ ; 2235  $\nu_{(\text{CN z NCO})}$ ; 1991  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1928  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1585, 1570, 1478  $\delta_{(\text{C-CH pozapłaszczyznowe})}$ ; 1432  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1330  $\nu_{(\text{CO z NCO})}$ , 1091  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 741  $\delta_{(\text{C-Cpoza płaszczyznowe})}$ ; 692  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 601  $\delta_{(\text{NCS})}$ ; 518  $\delta_{(\text{Ru-(H)CO})}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,77–6,94 (m,  $\text{PPh}_3$ ); -7,23; -6,97 (dt,  $J = 24.7$  Hz, 24.6 Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 40,48 (s,  $\text{PPh}_3$ ); 40,28 (d,  $J = 15.5$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 206,9; 135,8; 135,4; 135,3; 135,1; 134,0; 133,1; 132,0; 129,4; 129,0; 128,5; 127,8.

UV-Vis (nm ( $\log \epsilon$ )): 327 (1,54); 274 (3,77); 253 (3,87); 227 (4,18); 206 (4,65).

### 3.2.3 Synteza $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ )

Związki koordynacyjne rutenu(II) o wzorze ogólnym  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) otrzymano w reakcji pomiędzy  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) lub  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) z azydkiem sodu (0,014 g,  $2 \cdot 10^{-4}$  mol lub 0,028 g,  $4 \cdot 10^{-4}$  mol) lub tiocyjanianem amonu (0,016g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol lub 0,032 g;  $4 \cdot 10^{-4}$  mol). Mieszaninę reakcyjną zawierającą wyżej wymienione składniki w  $20\text{cm}^3$  metanolu oraz  $40\text{cm}^3$  acetonitrylu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po tym czasie ochłodzono i przesączono. Monokryształy otrzymano przez powolne odparowanie mieszaniny poreakcyjnej.

**$[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{MeCN})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  (3).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz azydku sodu (0,014 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol). Bezbarwne kryształy otrzymano z wydajnością 67%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{OP}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 63,49; H 4,65; N 7,59%; wyznaczona: C 63,47; H 4,72; N 7,56%.

IR: (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050  $\nu_{\text{ArH}}$ ; 2971, 2914  $\nu_{\text{CH}}$ ; 2065  $\nu_{\text{N}_3}$ ; 1923  $\nu_{(\text{CO})/\nu_{(\text{Ru-H})}}$ ; 1479  $\delta_{(\text{C-CH pozapłaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1184  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe w MeCN})}$ ; 1093  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 745  $\delta_{(\text{C-C poza płaszczyznowe})}$ ; 697  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 600  $\delta_{\text{N}_3}$ , 518  $\nu_{(\text{N;P-Ru})}$ .

$^1\text{H}$  NMR: ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,82 – 7,34 (m,  $\text{PPh}_3$ ); 7,28 (s,  $\text{CHCl}_3$ ); 2,19 (s, Me w MeCN); -4,44 (t,  $J = 19,2$  Hz;  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 44,46 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 134,2; 134,1; 134,1; 133,9; 133,0; 132,2; 132,1; 132,0; 131,9; 129,5; 128,6; 128,5; 128,0; 128,0.

UV-Vis (nm ( $\log \epsilon$ )): 330 (3,97); 276 (4,44); 230 (4,98); 203 (5,56).

**[RuH(NCS)(CO)(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH (4).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz tiocyjanianu amonu (0,016 g; 2·10<sup>-4</sup> mol). Otrzymano jasnożółte kryształy związku. Wydajność syntezy: 81%.

Analiza elementarna: C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>RuS. Obliczona: C 62,67; H 4,87; N 3,56%; wyznaczona: C 62,62; H 4,71; N 3,61%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3049 ν<sub>ArH</sub>; 2921 ν<sub>CH</sub>; 2103 ν<sub>N=C</sub> w NCS; 1979 ν<sub>(Ru-H)</sub>; 1923 ν<sub>(CO)</sub>; 1479 δ<sub>(C-CH poza płaszczyznowe)</sub>; 1430 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 1093, 1027 δ<sub>(C-CH płaszczyznowe)</sub>; 997 ν<sub>(C-C w MeCN)</sub>; 842 δ<sub>(NCS)</sub>; 744 δ<sub>(C-C poza płaszczyznowe)</sub>; 694 δ<sub>(C-C płaszczyznowe)</sub>; 517 ν<sub>(N;P-Ru)</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7,80 – 6,87 (m, PPh<sub>3</sub>); 7,41 (d, *J* = 4,6 Hz); 2,16 (s, Me w MeCN); -4,71 (t, *J* = 18,9 Hz, H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 44,24 (s, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 137,4; 134,4; 134,3; 134,2; 134,1; 134,0; 133,9; 133,8; 133,7; 133,5; 132,2; 132,1; 50,8; 2,0.

UV-Vis (nm (logε)): 330 (2,79); 287 (3,37); 251 (3,98); 230 (4,29); 207 (4,67).

**[Ru(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz azynu sodu (0,028 g; 4·10<sup>-4</sup> mol) i w wyniku krystalizacji otrzymano żółte kryształy. Wydajność syntezy: 69%.

Analiza elementarna: C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 60,68; H 4,58; N 14,15%; wyznaczona: C 60,59; H 4,65; N 14,13%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3046 ν<sub>ArH</sub>; 2272 ν<sub>N=C</sub> w MeCN, 2037 ν<sub>N<sub>3</sub></sub>; 1479 δ<sub>(C-CH poza płaszczyznowe)</sub>; 1430 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 753 δ<sub>(C-C poza płaszczyznowe)</sub>; 704 δ<sub>(C-C płaszczyznowe)</sub>; 516 ν<sub>(N;P-Ru)</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7,89 – 7,31 (m, PPh<sub>3</sub>); 7,28 (s, CHCl<sub>3</sub>); 2,19 (s, Me w MeCN).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 29,99 (s, PPh<sub>3</sub>); 29,05 (s, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 134,4; 133,0; 132,9; 132,2; 132,1; 131,9; 129,3; 128,6; 128,5; 128,0; 2,1.

UV-Vis (nm (logε)): 272 (3,75); 227 (4,24); 204 (4,85).

**[Ru(NCS)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz tiocyjanianu amonu (0,032 g; 4·10<sup>-4</sup> mol). Jasnożółte monokryształy związku otrzymano z wydajnością 75%.

Analiza elementarna:  $C_{42}H_{36}N_4P_2RuS_2$ . Obliczona: C 61,23; H 4,40; N 6,80%; wyznaczona: C 61,30; H 4,69; N 6,74%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3052  $\nu_{ArH}$ ; 2905  $\nu_{CH}$ ; 2269  $\nu_{N=C}$  w MeCN; 2103  $\nu_{N=C}$  w NCS; 1479  $\delta_{(C-CH \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{Ph(P-Ph)}$ ; 1092, 1024  $\delta_{(C-CH \text{ płaszczyznowe})}$ ; 817  $\delta_{(NCS)}$ ; 753  $\delta_{(C-C \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 696  $\delta_{(C-C \text{ płaszczyznowe})}$ ; 512  $\nu_{(N;P-Ru)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,82 – 7,38 (m,  $PPh_3$ ); 7,28 (s,  $CHCl_3$ ); 2,19 (s, Me z MeCN).

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm) 30,70 (s,  $PPh_3$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 134,2; 134,1; 132,2; 132,0; 131,8; 130,3; 129,7; 128,8; 128,4; 128,0; 2,1.

UV-Vis (nm (log $\epsilon$ )): 427 (3,39); 371 (3,60); 340 (3,70); 265 (4,09); 225 (4,45), 208 (4,70).

### 3.2.4 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II) z N,O-donorowymi pochodnymi karboksylowymi różnych pierścieni heterocyklicznych jako ligandami

#### 3.2.4.1 Synteza $[RuH(CO)(MeImH)(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (7), $[RuH(CO)(BImH)(PPh_3)_2]$ (8), $[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh_3)_2]$ (9).

Związki  $[RuH(CO)(MeImH)(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ ,  $[RuH(CO)(BImH)(PPh_3)_2]$  oraz  $[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh_3)_2]$  otrzymano w reakcji  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  odpowiednio z kwasem 1-metylo-1H-imidazolo-2-karboksylowym (MeImH), kwasem 1H-benzimidazolo-2-karboksylowym (BImH) lub kwasem 6-hydroksypirydino-2-karboksylowym (6-OHpicH). Stosunek molowy prekursora do liganda wynosił 1: 1,1. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w 100  $cm^3$  metanolu pod chłodnicą zwrotną przez 8 godzin, a następnie ochłodzono i odsączono. Pozostawiono do krystalizacji.

**$[RuH(CO)(MeImH)(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$  (7).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwasu 1-metylo-1H-imidazolo-2-karboksylowego (0,028 g,  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol). Po kilku dniach z roztworu wypadają jasnożółte kryształy produktu. Wydajność syntezy: 52%.

Analiza elementarna:  $C_{42}H_{36}N_2O_3P_2Ru, CH_4O$ . Obliczona: C 63,62; H 4,97; N 3,45%; wyznaczona: C 63,47; H 4,85; N 3,49%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3413  $\nu_{OH}$ ; 3057  $\nu_{ArH}$ ; 2955  $\nu_{CH}$ ; 1973  $\nu_{(CO)}$ ; 1922  $\nu_{(Ru-H)}$ ; 1650, 1633  $\nu_{(C=N; C=C)}$ ; 1587  $\nu_{as(COO)}$ ; 1479  $\delta_{(C-CH \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{Ph(P-Ph)}$ ; 1325  $\nu_{s(COO)}$ ; 1093  $\delta_{(C-CH \text{ płaszczyznowe})}$ ; 743  $\delta_{(C-C \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 695  $\delta_{(C-C \text{ płaszczyznowe})}$ ; 517, 493  $\nu_{(N;O;P-Ru)}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 7,80–7,30 (m,  $\text{PPh}_3$ , Im); 6,51 (s, Im); 6,43 (s, Im); 3,49 (s,  $\text{CH}_3(\text{Im})$ ); 3,39 (s, metanol); -10,36 (t,  $J = 20,4$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 41,10 (d,  $J = 26,8$  Hz); 37,28 (d,  $J = 26,6$  Hz).

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 360 (1,22); 268 (2,46); 245 (2,91); 215 (4,82).

**[RuH(CO)(BImH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwasu 1H-benzimidazolo-2-karboksylowego (0,040 g;  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol). Związek otrzymano w postaci jasnożółtych kryształów. Wydajność syntezy: 53%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 66,25; H 4,45; N 3,43%; wyznaczona: C 66,29; H 4,39; N 3,39%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3056  $\nu_{\text{ArH}}$ , 1932  $\nu_{(\text{CO})/\nu_{(\text{Ru-H})}}$ ; 1634  $\nu_{(\text{C=N; C=C})}$ ; 1587  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ ; 1468  $\delta_{(\text{C-CH poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1327  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ ; 1093  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 742  $\delta_{(\text{C-C poza płaszczyznowe})}$ ; 693  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 518  $\nu_{(\text{N/O-P-Ru})}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,12 (s, NH); 7,87–6,81 (m,  $\text{PPh}_3$ , BIm); -10,11 (t,  $J = 20,0$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 40,30 (d,  $J = 26,5$  Hz); 37,48 (d,  $J = 26,2$  Hz)

UV–Vis (nm(log  $\epsilon$ )): 340 (1,26); 291 (2,09); 269 (1,81); 208 (4,92).

**[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (9).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwasu 6-hydroksypirydino-2-karboksylowego (0,031 g;  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol). Związek otrzymano w postaci bezbarwnych kryształów. Wydajność syntezy: 62%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 65,15; H 4,45; N 1,77%; wyznaczona: C 65,20; H 4,43; N 1,75%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3414  $\nu_{\text{OH}}$ ; 3053  $\nu_{\text{ArH}}$ ; 2785, 2673  $\nu_{\text{CH}}$ ; 1946  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1911  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1629  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ ; 1608  $\nu_{(\text{C=N})}$ ; 1566  $\nu_{(\text{C=C})}$ ; 1480, 1460  $\delta_{(\text{C-CH poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1382  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ ; 1091  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 744  $\delta_{(\text{C-C poza płaszczyznowe})}$ ; 692  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 516  $\nu_{(\text{N;O;P-Ru})}$ .

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 10,98 (s, OH); 8,67 (s, py); 7,75–7,18 (m,  $\text{PPh}_3$ , py); 6,84 (d, py); 6,38 (d, py); -16,08 (t,  $J = 16,8$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 39,07 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

UV–Vis (nm): 325 (1,04), 275 (1,67), 248 (2,02), 227 (3,56).



### 3.2.4.2 Synteza związków *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) oraz

#### *cis*-[Ru(BImH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**)

Związki koordynacyjne *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz *cis*-[Ru(BImH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] otrzymano w reakcji [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] oraz odpowiednio kwasu 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowego (**10**) lub kwasu 1H-benzimidazolo-2-karboksylowego (**11**) w stosunku molowym prekursora do liganda równym 1:2,2. Mieszaninę substratów w 60 cm<sup>3</sup> metanolu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Po tym czasie ochłodzono i przesączono. Monokryształy otrzymano przez powolne odparowanie mieszaniny reakcyjnej.

***cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol) oraz kwas 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowy (0,061 g; 4,4·10<sup>-4</sup> mol). Otrzymano czerwone kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 74%.

Analiza elementarna: C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 63,93; H 4,25; N 3,11%; wyznaczona: C 63,89; H 4,30; N 3,10%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3411 ν<sub>OH</sub>; 3053 ν<sub>PhH</sub>; 1636 ν<sub>as</sub>(COO); 1594 ν<sub>(C=N)</sub>; 1559 ν<sub>(C=C)</sub>; 1480, 1465 δ<sub>(C-CH poza płaszczyznową)</sub>; 1430, 1383 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 1307, 1254 ν<sub>s</sub>(COO); 1093 δ<sub>(C-CH płaszczyznowe)</sub>; 752 δ<sub>(C-C poza płaszczyznowe)</sub>; 702, 694 δ<sub>(C-C płaszczyznowe)</sub>; 523 ν<sub>P-Ph</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 12,48 (s, OH); 7,99 (d, H<sub>py</sub>); 7,34 (t, H<sub>py</sub>); 7,19 (t, H<sub>py</sub>); 7,10–6,92 (m, PPh<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 44,69 (s, PPh<sub>3</sub>).

UV-Vis (nm): 371 (0,45), 306 (1,23), 268 (2,05), 207 (4,09).

***cis*-[Ru(BImH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH·H<sub>2</sub>O (**11**).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol) oraz kwas 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowy (0,061 g; 4,4·10<sup>-4</sup> mol). Otrzymano czerwone kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 82%.

Analiza elementarna: C<sub>53</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 63,79%; H 4,65%; N 5,61%; wyznaczona: C 63,76; H 4,61; N 5,59%.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3421 ν<sub>OH</sub>; 3056 ν<sub>PhH</sub>; 2897, 2746 ν<sub>CH</sub>; 1637 ν<sub>COO</sub>; 1587 ν<sub>CN</sub>; 1486, 1469 δ<sub>(C-CH poza płaszczyznowe)</sub>; 1432 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 1322, 1299 ν<sub>COO</sub>; 1094 δ<sub>(C-CH płaszczyznowe)</sub>; 747, 738 δ<sub>(C-C poza płaszczyznowe)</sub>; 691 δ<sub>(C-C płaszczyznowe)</sub>; 520 ν<sub>P-Ph</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 13,08 (s, NH); 7,72–6,92 (m, PPh<sub>3</sub>; BIm); 3,49 (metanol); 3,15 (H<sub>2</sub>O); 2,51 (dt, J= 3,7; 1,9 Hz, DMSO).

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ (ppm): 48,50 (s, PPh<sub>3</sub>).

UV-Vis (nm (logε)): 444 (1,14), 332 (1,97), 305 (sh), 265 (2,74), 212 (4,98).

### 3.2.4.3 Synteza związków koordynacyjnych $[\text{Ru}(\text{H}/\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$

oraz *cis/trans*- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$  (L = kwas izochinolino-1-karboksylowy lub kwas chinolino-2-karboksylowy)

Związki o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{H}/\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  (L = kwas izochinolino-1-karboksylowy lub kwas chinolino-2-karboksylowy) zostały otrzymane w reakcji  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,1 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol) z kwasem izochinolino-1-karboksylowym lub kwasem chinolino-2-karboksylowym. Substraty, zmieszane w stosunku molowym równym 1:1, ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w 100 cm<sup>3</sup> metanolu lub acetonu przez 6 godzin. Następnie ochłodzono i przefiltrowano. Kryształy zdadne do analizy rentgenostrukturalnej otrzymano przez powolne odparowanie rozpuszczalnika.

Związki koordynacyjne *cis/trans*- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$  (L = kwas izochinolino-1-karboksylowy lub kwas chinolino-2-karboksylowy) otrzymano z  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol). Stosunek prekursora do kwasu izochinolino-1-karboksylowego lub kwasu chinolino-2-karboksylowego był równy 1:2. Reakcję prowadzono w 100 cm<sup>3</sup> metanolu lub dichlorometanu. W środowisku metanolem substraty ogrzewano przez 3h pod chłodnicą zwrotną, po czym ochłodzono i przesączono. Klarowny roztwór pozostawiono do powolnej krystalizacji. Natomiast w środowisku chlorku metylenu zawiesinę składników mieszano przez 24 godziny. Następnie uzyskany roztwór przesączono i pozostawiono do krystalizacji.

**$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$  (12).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0,034 g;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol) w środowisku metanolem. Związek otrzymano w postaci jasnożółtych kryształów. Wydajność syntezy wynosiła 63%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 68,27; H 4,51; N 1,69%; wyznaczona: C 68,67; H 4,66; N 1,72%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3053(m)  $\nu_{(\text{ArH})}$ ; 2012 (w)  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1910 (s)  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1645 (s)  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ ; 1588 (m)  $\nu_{(\text{C=N; C=C})}$ ; 1301 (s)  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ .

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,92 (d,  $J = 6,0$  Hz, isoquin); 7,74 (d,  $J = 6,1$  Hz, isoquin); 7,64–7,07 (m,  $\text{PPh}_3$ ); 6,88 (d,  $J = 6,1$  Hz, isoquin); -14,66 (t,  $J = 19,0$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 206,9; 170,2; 149,1; 145,7; 143,5; 135,7; 133,8; 133,3; 133,0; 130,2; 129,4; 128,7; 125,6; 125,4; 123,8.

<sup>31</sup>P NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 45,34 (s).

UV–Vis (nm (log $\epsilon$ )): 403 (3,27), 329 (3,69), 274 (4,18), 232 (4,24), 210 (4,39).

**[RuH(CO)(quinH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (13).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz kwasu chinolino-2-karboksylowego (0,034 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol) w środowisku metanolem. Związek otrzymano w postaci żółtych kryształów. Wydajność syntezy wynosiła 67%.

Analiza elementarna: C<sub>47</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona C 68,27; H 4,51; N 1,69%; wyznaczona: C 68,35; H 4,56; N 1,70%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3049 (m) ν<sub>(ArH)</sub>; 2035 (w) ν<sub>(Ru-H)</sub>; 1939 (s) ν<sub>(CO)</sub>; 1621(s) ν<sub>as(COO)</sub>; 1560 (m) ν<sub>(C=N; C=C)</sub>; 1367 (s) ν<sub>s(COO)</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8,90 (d, *J*= 8,5 Hz, quin); 8,33–8,26 (m, quin); 7,84–7,54 (m, quin); 7,54–6,99 (m, PPh<sub>3</sub>); 6,89 (t, *J*= 6,7 Hz, quin); 1,68 (s, H<sub>2</sub>O); -14,05 (t, *J*= 18,8 Hz, H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 206,7; 171,3; 154,5; 146,6; 145,2; 137,3; 135,7; 134,1; 132,5; 131,4; 130,4; 128,5; 123,3; 122,5.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 44,51 (d, *J*= 2,7 Hz).

UV–Vis (nm (log ε)): 400 (3,35), 331 (3,84), 277 (4,10), 235 (4,17), 211 (4,41).

**[RuCl(CO)(isoquinH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (14).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0,034 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol) w acetonie. Związek otrzymano w postaci żółtych kryształów. Wydajność syntezy wynosiła 72%.

Analiza elementarna: C<sub>49</sub>H<sub>44</sub>ClNO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 63,6; H 4,79; N 1,51%; wyznaczona: C 63,45; H 4,76; N 1,57%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3057 (m) ν<sub>(ArH)</sub>; 1959 (s) ν<sub>(CO)</sub>; 1633 (s) ν<sub>as(COO)</sub>; 1586 (m) ν<sub>(C=N; C=C)</sub>; 1305 (s) ν<sub>s(COO)</sub>.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9,36 (d, *J*= 8,6 Hz; isoquin); 8,89 (d, *J*= 6,2 Hz; isoquin); 7,77–7,04 (m, PPh<sub>3</sub>); 3,49 (s, CH<sub>3</sub>OH).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 207,0; 170,6; 148,9; 139,6; 136,4; 134,0; 133,6; 131,3; 130,2; 129,4; 125,8; 124,6.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 31,88.

UV–Vis (nm (log ε)): 397 (3,37), 281 (3,89), 237 (4,19), 209 (4,31).

**cis-[Ru(isoquinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (15).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol) oraz kwas izochinolino-1-karboksylowy (0,068 g; 4,0·10<sup>-4</sup> mol) w metanolu. Otrzymano brązowe kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 76%.

Analiza elementarna:  $C_{56}H_{44}N_2O_5P_2Ru$ . Obliczona: C 68,08; H 4,49; N 2,84%; wyznaczona: C 68,25; H 4,46; N 2,87%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3057 (m)  $\nu_{(ArH)}$ ; 2012 (w)  $\nu_{(Ru-H)}$ ; 1959 (s)  $\nu_{(CO)}$ ; 1633 (s)  $\nu_{as(COO)}$ ; 1586 (m)  $\nu_{(C=N; C=C)}$ ; 1305 (s)  $\nu_{s(COO)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,57 (d,  $J= 8,4$  Hz, isoquin), 8,62 (d,  $J= 6,1$  Hz, isoquin), 7,65–6,69 (m,  $PPh_3$ ), 1,71 (s,  $H_2O$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 174,4; 150,2; 139,7; 136,0; 134,9; 134,5; 133,8; 130,6; 129,1; 128,5; 128,2; 127,1; 126,1; 125,2.

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 45,02 (s,  $PPh_3$ ).

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 430 (3,12), 380 (3,29), 325 (3,36), 275 (3,78), 232 (3,99), 215 (4,38).

***trans-[Ru(isoquinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (16).*** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwas izochinolino-1-karboksylowy (0,068 g,  $4,0 \cdot 10^{-4}$  mol) w dichlorometanie. Otrzymano brązowe kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 72%.

Analiza elementarna:  $C_{59}H_{48}N_2O_5P_2Ru$ . Obliczona: C 68,93; H 4,71; N 2,72%, wyznaczona: C 68,97; H 4,69; N 4,73%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3059 (m)  $\nu_{(ArH)}$ ; 1664 (s)  $\nu_{as(COO)}$ ; 1594 (m)  $\nu_{(C=N; C=C)}$ ; 1340 (m)  $\nu_{s(COO)}$ .

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 570 (2,98), 485 (3,22), 317 (3,56), 263 (3,86), 231 (3,97), 208 (4,36).

***cis-[Ru(quinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>OH)·0.5H<sub>2</sub>O (17).*** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwas chinolino-2-karboksylowy (0,068 g;  $4,0 \cdot 10^{-4}$  mol) w metanolu. Otrzymano czerwone kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 78%.

Analiza elementarna:  $C_{114}H_{94}N_4O_{11}P_4Ru_2$ . Obliczona: C 67,72; H 4,69; N 2,77%. wyznaczona: C 67,76; H 4,73; N 2,73%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3059 (m)  $\nu_{(ArH)}$ ; 1628 (s)  $\nu_{as(COO)}$ ; 1594 (m)  $\nu_{(C=N; C=C)}$ ; 1284 (m)  $\nu_{s(COO)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,07 (d,  $J= 8,8$  Hz, quin); 7,79–7,63 (m, quin); 7,60–7,26 (m,  $PPh_3$ ); 7,10 (d,  $J= 9,3$  Hz, quin); 6,92 (t,  $J= 7,4$  Hz, quin); 6,78 (t,  $J= 7,6$  Hz, quin); 3,52 (s,  $CH_3OH$ ); 1,66 (s,  $H_2O$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 175,2; 153,0; 148,3; 136,7; 134,2; 133,8; 131,1; 129,8; 127,5; 128,2; 126,1; 121,9; 31,0.

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 43,71 (s).

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 457 (2,82), 400 (3,29), 350 (3,36), 231 (3,79), 212 (4,38).

***trans-[Ru(quinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (18).*** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując  $[RuCl_2(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz kwas

chinolino-2-karboksylowy (0,068 g;  $4,0 \cdot 10^{-4}$  mol) w chlorku metylenu. Otrzymano zielone kryształy związku. Wydajność syntezy wynosi 75%.

Analiza elementarna:  $C_{57}H_{44}Cl_2N_2O_4P_2Ru$ . Obliczona: C 64,90; H 4,20; N 2,66%; wyznaczona: C 64,99; H 4,23; N 2,69%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3058 (m)  $\nu_{(ArH)}$ ; 1637 (s)  $\nu_{as(COO)}$ ; 1586 (m)  $\nu_{(C=N; C=C)}$ ; 1296 (m)  $\nu_{s(COO)}$ .

UV-Vis (nm (log $\epsilon$ )): 641 (2,87), 425 (3,22), 302 (3,56), 253 (3,84), 238 (3,97), 208 (4,36).

#### 3.2.4.4 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N,O-donorowymi pochodnymi 8-hydroksychinoliny

Związki koordynacyjne otrzymano w reakcji pomiędzy  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) a równomolową ilością ligandów pochodnych 8-hydroksychinoliny w 100  $cm^3$  metanolu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 4 godziny pod chłodnicą zwrotną. Otrzymany roztwór ochłodzono i przesączono. Kryształy odpowiednie do analizy rentgenostrukturalnej uzyskano przez powolne odparowanie przesączu.

**$[RuH(CO)(PPh_3)_2(chmequinolac)]$  (19).** Ligand kwas 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy (chmequinolac) otrzymano zgodnie z metodami podanymi w literaturze [136 - 138]. Związek rutenu(II) otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym w reakcji  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) z kwasem 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym (0,048 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol). Otrzymano żółte kryształy związku. Wydajność syntezy 72%.

Analiza elementarna:  $C_{48}H_{38}ClNO_4P_2Ru$ . Obliczona: C 64,68; H 4,30; N 1,57%; wyznaczona: C 64,47; H 4,52; N 1,56%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 3054  $\nu_{(ArH)}$ ; 1963  $\nu_{(Ru-H)}$ ; 1911  $\nu_{(CO)}$ ; 1701  $\nu_{as(COO)}$ ; 1538  $\nu_{(C=N, C=C)}$ ; 1481  $\delta_{(C-CH \text{ poza płaszczyznę})}$ ; 1434  $\nu_{Ph(P-Ph)}$ ; 1334  $\nu_{s(COO)}$ ; 1270  $\nu_{(C-N)}$ ; 1092  $\delta_{(C-CH \text{ płaszczyznę})}$ ; 744  $\delta_{(C-C \text{ poza płaszczyznę})}$ ; 697  $\delta_{(C-C \text{ płaszczyznę})}$ ; 516  $\nu_{(N;P-Ru)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 13,61 (s, COOH), 8,28 – 6,66 (m,  $PPh_3$ , chmequinolac), 2,04 (s,  $CH_3$  w chmequinolac), -10,74 (t,  $J = 19,1$  Hz,  $H_{(Ru)}$ ).

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 45,97 (s,  $PPh_3$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 205,5; 167,8; 167,4; 159,3; 143,9; 133,3; 132,9; 132,7; 132,5; 132,4; 129,7; 128,2; 127,5; 125,3; 114,0; 113,9; 28,7.

UV-Vis (nm, (log $\epsilon$ )): 408 (3,05), 330 (3,23), 282 (3,61), 250 (4,44), 232 (4,60), 210 (4,64).

**$[RuH(CO)(PPh_3)_2(dmequinolac)]$  (20).** Ligand kwas 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowy (dmequinolac) otrzymano zgodnie z metodami podanymi w literaturze

[136-138]. Związek rutenu(II) otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym w reakcji  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) z kwasem 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowym (0,041g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol). Żółte kryształy związku otrzymano z wydajnością 76%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{NO}_4\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 67,58; H 4,75; N 1,61%; wyznaczona: C 67,55; H 4,82; N 1,58%.

IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058  $\nu_{(\text{ArH})}$ ; 1951  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1905  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1654  $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ ; 1581, 1544  $\nu_{(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})}$ ; 1477  $\delta_{(\text{C}-\text{CH} \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph}(\text{P}-\text{Ph})}$ ; 1315  $\nu_{\text{s}(\text{COO})}$ ; 1184  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ ; 1091  $\delta_{(\text{C}-\text{CH} \text{ płaszczyznowe})}$ ; 742  $\delta_{(\text{C}-\text{C} \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 694  $\delta_{(\text{C}-\text{C} \text{ płaszczyznowe})}$ ; 518  $\nu_{(\text{N};\text{P}-\text{Ru})}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 15,30 (s, COOH); 13,89 (s, COOH); 7,80 – 6,80 (m,  $\text{PPh}_3$ , dmequinolac); 2,09, 2,04 (s,  $\text{CH}_3$ z dmequinolac); -10,67 (t,  $J = 19,2$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 46,16 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ (ppm): 205,7; 169,2; 166,9; 158,2; 143,6; 134,4; 134,4; 134,3; 133,4; 133,3; 133,2; 133,1; 133,0; 132,8; 132,2; 132,1; 131,9; 130,6; 129,6; 129,5; 128,6; 128,4; 128,3; 128,2; 128,1; 128,0; 127,8; 124,3; 117,5; 113,4; 28,7; 17,2.

UV-Vis (nm, (log $\epsilon$ )): 406 (2,73), 336 (4,85), 284 (5,24), 231 (5,55) (sh), 208 (5,86).

**$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{mequinol})] \cdot \text{MeOH}$  (21).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym w reakcji pomiędzy  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) i 8-hydroksy-2-metylochinoliną (mequinol) (0,032 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol). Żółtobrazowe kryształy związku otrzymano z wydajnością: 58%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 67,75; H 5,80; N 1,65%; wyznaczona: C 67,68; H 5,97; N 1,58%.

IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 3051  $\nu_{(\text{ArH})}$ ; 2042  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1908  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1556  $\nu_{(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})}$ ; 1481  $\delta_{(\text{C}-\text{CH} \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph}(\text{P}-\text{Ph})}$ ; 1365, 1332, 1286  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ ; 1184, 1093  $\delta_{(\text{C}-\text{CH} \text{ płaszczyznowe})}$ ; 746  $\delta_{(\text{C}-\text{C} \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 693  $\delta_{(\text{C}-\text{C} \text{ płaszczyznowe})}$ ; 519  $\nu_{(\text{N};\text{P}-\text{Ru})}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,72 – 6,78 (m,  $\text{PPh}_3$ , mequinol); 6,63 – 6,14 (m, mequinol); 3,51 (s,  $\text{CH}_3$  w MeOH); 2,86 (s,  $\text{CH}_3$  w mequinol); -13,58 (t,  $J = 19,4$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 44,53 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 205,8; 169,4; 167,8; 157,2; 155,1; 144,5; 135,0; 134,9; 134,0; 133,9; 133,7; 133,5; 129,2; 128,8; 127,9; 127,6; 127,6; 127,5; 127,3; 127,2; 121,9; 115,5; 107,1; 51,3; 30,3.

UV-Vis (nm (log $\epsilon$ )): 550 (2,93), 425 (3,41), 345 (3,80), 270 (4,35), 208 (4,94).

**[RuH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(mednquinol)] (22).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz 8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinoliny (mednquinol) (0,050 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) [139]. Wydajność syntezy: 67% (pomarańczowo-czerwone kryształy).

Analiza elementarna: C<sub>47</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 62,53; H 4,13; N 4,65%; wyznaczona: C 62,37; H 4,27; N 4,58%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3049 ν<sub>(ArH)</sub>; 2042 ν<sub>(Ru-H)</sub>; 1950 ν<sub>(CO)</sub>; 1606 - 1566 ν<sub>as(NO<sub>2</sub>)/ν<sub>(C=N, C=C)</sub>; 1479 δ<sub>(C-CH poza płaszczyznowe)</sub>; 1433, 1413 ν<sub>Ph(P-Ph)</sub>; 1315 - 1256 ν<sub>s(NO<sub>2</sub>)</sub>; 1183, 1160 ν<sub>(C-N)</sub>; 1094 δ<sub>(C-CH płaszczyznowe)</sub>; 771, 752 δ<sub>(C-C poza płaszczyznowe)</sub>; 695 δ<sub>(C-C płaszczyznowe)</sub>; 519 ν<sub>(N;P-Ru)</sub>.</sub>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9,11 - 8,68 (m, mednquinol); 8,23 - 6,83 (m, PPh<sub>3</sub>); 1,65 (s, CH<sub>3</sub> z mednquinol); -13,97 (t, J = 17,5 Hz; H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 43,12 (s, PPh<sub>3</sub>); 42,19 (s, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 204,6; 170,0; 158,4; 146,9; 146,2; 134,8; 134,8; 133,6; 133,5; 133,4; 132,8; 132,4; 132,1; 131,9; 131,8; 129,9; 129,7; 129,7; 128,1; 127,9; 127,8; 127,4; 127,1; 126,6; 126,2; 125,8; 125,4; 31,2; 29,2; 3,4.

UV-Vis (nm, (logε)): 423 (2,52), 331 (3,07), 286 (3,34), 211 (4,12)

### 3.2.5 Synteza chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi

Związki koordynacyjne o wzorze ogólnym [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)] (gdzie X= Cl, NCS, NCO, N<sub>3</sub>; L – ligand N-heterocykliczny) otrzymano na drodze reakcji zachodzącej pomiędzy [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] a ligandami 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną lub 4-(pirolidyno)pirydyną, a następnie w przypadku koordynacji ligandów pseudohalogenowych prowadzono reakcję podstawienia fluorowca poprzez dodanie do mieszaniny reakcyjnej odpowiedniej soli (tiocyjanianu amonu, cyjanianu sodu lub azydku sodu). Mieszaninę prekursora z ligandem N-heteroaromatycznym sporządzono w stosunku molowym 1: 1,1 w postaci zawiesiny w 100 cm<sup>3</sup> metanolu. Składniki ogrzewano do momentu rozpuszczenia się prekursora i następnie przez kolejne 3 godziny. Po tym czasie powstały roztwór ochłodzono, przesączono i pozostawiono do kilkudniowej krystalizacji w celu uzyskania kryształów [RuH(Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)] lub do tak uzyskanego roztworu dodano równomolową ilość tiocyjanianu amonu, cyjanianu sodu lub azydku sodu i ogrzewano przez kolejne 6h. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochłodzono, przesączono i pozostawiono do krystalizacji w celu uzyskania kryształów [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)] (gdzie X= NCS, NCO, N<sub>3</sub>).

**[RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(nbpy)] (23).** Związek uzyskano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol) oraz 4-(4-nitrobenzylo)pirydynę (npby) (0,047 g; 2,2·10<sup>-4</sup> mol). Produkt w postaci kryształów barwy żółtej uzyskano z wydajnością równą 58%.

Analiza elementarna: C<sub>49</sub>H<sub>41</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 68,73; H 4,83; N 3,27%; wyznaczona: C 68,68; H 4,90; N 3,32%.

IR (KBr; cm<sup>-1</sup>): 3053  $\nu_{(\text{ArH})}$ ; 2051, 2017  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1919  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1594  $\nu_{(\text{asym NO}_2)}$ ; 1480  $\delta_{(\text{C-CH poza płaszczyznowe})}$ ; 1432  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1343  $\nu_{(\text{s NO}_2)}$ ; 1091  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 743  $\delta_{(\text{C-C poza płaszczyznowe})}$ ; 693  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 518  $\nu_{(\text{N;P-Ru})}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8,30 – 8,12 (m, nbpy); 7,85 – 7,36 (m, nbpy); 7,36 – 7,12 (m, PPh<sub>3</sub>/nbpy); 4,06 (s, CH<sub>2</sub>wnbpy); -13,50 (t,  $J = 19,6$  Hz, H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 45,57 (d,  $J = 6,4$  Hz, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 204,2; 153,9; 152,5; 149,8; 149,6; 147,1; 145,5; 145,3; 136,4 – 133,8; 133,6; 133,0; 132,7 – 131,9; 129,9; 129,3; 128,5; 128,2; 127,7; 40,5.

UV-Vis (nm (log $\epsilon$ )): 330 (3,50), 267 (4,31), 210 (4,92).

**[RuH(NCO)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(nbpy)] (24).** Otrzymano zgodnie z zamieszczonym przepisem ogólnym w reakcji [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol), 4-(4-nitrobenzylo)pirydyny (0,047 g; 2,2·10<sup>-4</sup> mol) oraz cyjanianu sodu (0,015 g; 2,0·10<sup>-4</sup> mol). Wydajność 54% (żółte kryształy).

Analiza elementarna: C<sub>50</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 65,93; H 4,54; N 4,61%; wyznaczona: C 65,62; H 4,65; N 4,58%.

IR: 3056  $\nu_{(\text{ArH})}$ ; 2234  $\nu_{(\text{N=C z NCO})}$ ; 1992, 1971  $\nu_{(\text{Ru-H})}$ ; 1928  $\nu_{(\text{CO})}$ ; 1597  $\nu_{(\text{asNO}_2)}$ ; 1479  $\delta_{(\text{C-CH poza płaszczyznowe})}$ ; 1433  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1347  $\nu_{(\text{sym NO}_2)}$ ; 1330  $\nu_{(\text{CO w NCO})}$ ; 1090  $\delta_{(\text{C-CH płaszczyznowe})}$ ; 741  $\delta_{(\text{C-C poza płaszczyznowe})}$ ; 693  $\delta_{(\text{C-C płaszczyznowe})}$ ; 602  $\delta_{(\text{NCO})}$ ; 518  $\nu_{(\text{N;P-Ru})}$ .

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8,34 – 8,17 (m, nbpy); 7,62 – 7,50 (m, nbpy); 7,39 – 7,09 (m, nbpy, PPh<sub>3</sub>); 7,07 – 6,97 (m, nbpy); 3,85 (s, CH<sub>2</sub>wnbpy); -7,11 (dt,  $J = 103,6; 24,5$  Hz; H<sub>(Ru)</sub>).

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 45,49 (s, PPh<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 207,0; 152,7; 134,2; 133,8; 129,7; 129,3; 129,0; 127,8; 124,0; 40,5.

UV-Vis (nm (log $\epsilon$ )): 337 (4,26), 276 (4,86), 252 (5,02), 227 (5,27), 208 (5,62).

**[RuH(NCS)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(nbpy)] (25).** Związek zsyntetyzowano zgodnie z podanym przepisem ogólnym w reakcji [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g; 2·10<sup>-4</sup> mol),



4-(4-nitrobenzylo)pirydyń (0,047 g;  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz tiocyjanianu amonu (0,014 g;  $2,0 \cdot 10^{-4}$  mol). Wydajność 63% (żółte kryształy).

Analiza elementarna:  $C_{50}H_{41}N_3O_3P_2RuS$ . Obliczona: C 64,79; H 4,46; N 4,53%; wyznaczona: C 64,65; H 4,53; N 4,46%.

IR: 3055  $\nu_{(ArH)}$ ; 2094  $\nu_{(N=C \text{ w NCS})}$ ; 2006  $\nu_{(Ru-H)}$ ; 1925  $\nu_{(CO)}$ ; 1597  $\nu_{(asym NO_2)}$ ; 1479  $\delta_{(C-CH \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 1432  $\nu_{Ph(P-Ph)}$ ; 1347  $\nu_{(s NO_2)}$ ; 1090  $\delta_{(C-CH \text{ płaszczyznowe})}$ ; 742  $\delta_{(C-C \text{ poza płaszczyznowe})}$ ; 694  $\delta_{(C-C \text{ płaszczyznowe})}$ ; 518  $\nu_{(N;P-Ru)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 8,29 – 8,20 (m, nbpy); 7,59 – 7,47 (m, nbpy); 7,38 – 7,10 (m,  $PPh_3$ , nbpy); 7,05 (dd,  $J = 11,4, 4,1$  Hz, nbpy); 6,96 (t,  $J = 8,6$  Hz, nbpy); 3,87 (s,  $CH_2$  w nbpy), -7,18 (dt,  $J = 100,0; 24,4$  Hz;  $H_{(Ru)}$ ).

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ (ppm): 39,42 (d,  $J = 15,5$  Hz,  $PPh_3$ ).

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 206,9; 152,7; 134,8; 134,1; 134,0 – 133,7; 133,4; 129,7; 129,5; 129,1; 128,5 – 127,4; 124,3; 124,0; 40,5.

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 328 (4,43), 278 (4,81), 208 (5,68).

**[ $RuHCl(CO)(pirpy)(PPh_3)_2$ ] (26).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [ $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ ] (0,1 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz 4-pirolidynopirydynę (pirpy) (0,016 g;  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol). Wydajność 63% (bezbarwne kryształy).

Analiza elementarna:  $C_{46}H_{43}ClN_2OP_2Ru$ . Obliczona: C 65,91; H 5,17; N 3,34%; wyznaczona: C 65,88; H 5,20; N 3,35%.

IR (KBr;  $cm^{-1}$ ): 2058 (w)  $\nu_{(Ru-H)}$ ; 1915 (s)  $\nu_{(CO)}$ ; 1611, 1528 (m)  $\nu_{(C=N; C=C)}$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,32 (d,  $J = 7,2$  Hz, py); 8,16 (d,  $J = 7,1$  Hz, py); 7,95–7,15 (m,  $PPh_3$ ); 6,25 (d,  $J = 6,9$  Hz, py); 5,92 (d,  $J = 6,3$  Hz, py); 5,74 (d,  $J = 7,2$  Hz, py); 3,28 (s, pirolidyna); 3,22 (dd,  $J = 32,4, 5,6$  Hz, pirolidyna); 2,19 (s, pirolidyna); 1,62 (s, pirolidyna); -4,45 (t,  $J = 19,4$  Hz,  $H_{(Ru)}$ ).

$^{31}P$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 39,12 (s,  $PPh_3$ ).

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 341 (1,58), 276 (3,12), 240 (3,74), 208 (4,89).

**[ $RuH(N_3)(CO)(pirpy)(PPh_3)_2$ ] (27).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [ $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ ] (0,1 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol), 4-pirolidynopirydynę (0,016 g;  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz azydek sodu (0,007 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol). Otrzymano bezbarwne kryształy. Wydajność syntezy: 65 %.

Analiza elementarna:  $C_{46}H_{43}N_5OP_2Ru$ . Obliczona: C 65,39; H 5,13; N 8,29%; wyznaczona: C 65,35; H 5,20; N 8,33%.

IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 2052 (s)  $\nu_{\text{N}_3}$ ; 1939, 1919 (w, s)  $\nu_{(\text{Ru}-\text{H})/\nu_{(\text{CO})}}$ ; 1617, 1572 (m)  $\nu_{(\text{C}=\text{N}; \text{C}=\text{C})}$ ; 701 (s)  $\delta_{\text{N}_3}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,83–6,85 (m,  $\text{PPh}_3$ , py); 3,11 (d,  $J = 37,4$  Hz, pirolidyna); 2,19 (s, pirolidyna); 1,62 (s, pirolidyna); 1,34 (s, pirolidyna); -7,17 (dt,  $J = 104,4, 24,8$  Hz,  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 40,10 (d,  $J = 15,7$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ).

UV–Vis (nm(log  $\epsilon$ )): 339 (1,92), 274 (3,47), 208 (4,96).

**[RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH (28).** Związek otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym stosując [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,1 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol), 4-pirolidynopirydynę (0,016g;  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol) oraz tiocyjanian amonu (0,008 g;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol). Krysztály barwy żółtej otrzymano z wydajnością równą 68 %.

Analiza elementarna: C<sub>47</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>OP<sub>2</sub>RuS, CH<sub>4</sub>O. Obliczona: C 64,56; H 5,30; N 4,71%; wyznaczona: C 64,52; H 5,35; N 4,68%.

IR (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ): 2104 (s)  $\nu_{\text{NCS}}$ ; 2004, 1944 (w, m)  $\nu_{(\text{Ru}-\text{H})/\nu_{(\text{CO})}}$ ; 1615, 1585(m)  $\nu_{(\text{C}=\text{N}; \text{C}=\text{C})}$ ; 742, 694(m)  $\nu_{(\text{S}=\text{Cw SCN})}$ ; 519 (m)  $\delta_{(\text{NCS})}$ .

$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,84–7,00 (m, py,  $\text{PPh}_3$ ); 6,96 (t,  $J = 8,4$  Hz, py); 3,04 (d,  $J = 6,7$  Hz, pirolidyna); 2,01 (d,  $J = 13,3$  Hz, pirolidyna); 1,63 (d,  $J = 12,1$  Hz, pirolidyna); 1,26 (d,  $J = 11,1$  Hz, pirolidyna); -7,18 (dt,  $J = 100,0; 24,4$  Hz;  $\text{H}_{(\text{Ru})}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 39,40 (d,  $J = 15,4$  Hz).

UV–Vis (nm (log  $\epsilon$ )): 329 (1,99), 258 (3,62), 211 (4,92).

### 3.2.6 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II)

#### z 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyną

Związki [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl·CH<sub>3</sub>OH, [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH otrzymano w reakcji pomiędzy [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,2 g;  $2 \cdot 10^{-4}$  mol) i 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyną (bzimpy) (0,068 g;  $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol) w metanolu (100  $\text{cm}^3$ ). W przypadku [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH do mieszaniny reakcyjnej dodano stechiometryczną ilość NaN<sub>3</sub> ( $2,2 \cdot 10^{-4}$  mol). Mieszaninę składników ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny, a następnie ochłodzono, przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji.

**[RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl·CH<sub>3</sub>OH (29).** Związek koordynacyjny otrzymano stosując wyżej zamieszczony przepis ogólny. W wyniku krystalizacji otrzymano krysztály barwy żółtej z wydajnością równą 76%.

Analiza elementarna: C<sub>57</sub>H<sub>48</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru. Obliczona: C 66,24; H 4,68; N 6,78%; wyznaczona: C 66,20; H 4,70; N 6,75%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3387  $\nu_{\text{OH}}$ ; 3047  $\nu_{\text{ArH}}$ ; 2845  $\nu_{\text{CH}}$ ; 2040  $\nu_{\text{(Ru-H)}}$ ; 1943  $\nu_{\text{(CO)}}$ ; 1603, 1588, 1567  $\nu_{\text{(C=N; C=C)}}$ ; 1474  $\delta_{\text{(C-H poza płaszczyznowe)}}$ ; 1434  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1092  $\delta_{\text{(C-H płaszczyznowe)}}$ ; 743  $\delta_{\text{(C-C poza płaszczyznowe)}}$ ; 697  $\delta_{\text{(C-C płaszczyznowe)}}$ ; 520  $\delta_{\text{(Ru-(H)CO)}}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,11 (d,  $J = 79,3$  Hz, py); 7,75–6,87 (m,  $\text{Ph}_{\text{(Im)}}$ /NH/ $\text{PPh}_3$ ); 3,51 (s,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); –13,19 (t,  $J = 19,5$  Hz,  $\text{H}_{\text{(Ru)}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 43,70 (s,  $\text{PPh}_3$ ), 42,35 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

UV–Vis (nm; log $\epsilon$ ): 374 (1,27), 332 (2,46), 260 (sh), 208 (4,75).

***[RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH (30)***. Związek koordynacyjny otrzymano stosując wyżej zamieszczony przepis ogólny. W wyniku krystalizacji otrzymano kryształy barwy żółtej z wydajnością równą 68%.

Analiza elementarna:  $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{ClN}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ . Obliczona: C 71,69; H 4,96; N 2,93%; wyznaczona: C 71,65; H 4,97; N 2,96%.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3393  $\nu_{\text{OH}}$ ; 3046  $\nu_{\text{ArH}}$ ; 1940  $\nu_{\text{(Ru-H/CO)}}$ ; 1600, 1567  $\nu_{\text{(C=N; C=C)}}$ ; 1480  $\delta_{\text{(C-H poza płaszczyznowe)}}$ ; 1434  $\nu_{\text{Ph(P-Ph)}}$ ; 1093  $\delta_{\text{(C-H płaszczyznowe)}}$ ; 737  $\delta_{\text{(C-C poza płaszczyznowe)}}$ ; 694  $\delta_{\text{(C-C płaszczyznowe)}}$ ; 519  $\delta_{\text{(Ru-(H)CO)}}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 9,12 (s, py); 8,03–6,85 (m,  $\text{Ph}_{\text{(Im)}}$ /NH/ $\text{PPh}_3$ ); 3,51 (s,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ); –13,65 (t,  $J = 19,6$  Hz,  $\text{H}_{\text{(Ru)}}$ ).

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 43,57 (s,  $\text{PPh}_3$ ); 42,57 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

UV–Vis (nm(log  $\epsilon$ )): 340 (1,26), 291 (2,09), 269 (1,81), 208 (4,92).

### 3.3 Metody analizy fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)

#### 3.3.1 Analiza rentgenostrukturalna

Struktura krystaliczna i cząsteczkowa fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) została wyznaczona w oparciu o rentgenowską analizę strukturalną. Obrazy dyfrakcyjne monokryształów otrzymanych związków zarejestrowano przy pomocy czterokołowego dyfraktometru monokrystalicznego Gemini A Ultra (firmy Oxford Diffraction), w którym wykorzystano promieniowanie molibdenowe linii  $K_\alpha$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ) o długości  $\lambda=0,71073\text{\AA}$  z zastosowaniem detektora CCD i refleksyjnego monochromatyzatora grafitowego. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej (295(2)K). Poprawki, na czynnik Lorentza (polaryzacyjny) oraz na absorpcję uwzględniono stosując algorytm SCALE3 ABSPACK [142].

Wstępny model struktury uzyskano przy wykorzystaniu metody Pattersona lub metod bezpośrednich. Położenie wszystkich niewodorowych atomów udokładniano przy zastosowaniu pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów opartej na  $F^2$ . Natomiast

atomy wodoru (za wyjątkiem  $H_{(Ru)}$ ) udokładniano jako „jeżdżące” (riding atom/model), traktując ich przesunięcie w ten sam sposób co przesunięcie atomów, z którymi są związane. Temperaturowe czynniki izotropowe atomów wodoru określono jako 1,2-ekwiwalentnych czynników temperaturowych atomów związanych z danymi atomami wodoru ( $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}$ ). W obliczeniach wykorzystano programy Olex2 [143], SHELXS i SHELXL [144]. Dane krystalograficzne dla otrzymanych związków zestawiono w Materiałach Dodatkowych.

### 3.3.2 Charakterystyka spektroskopowa (FT-IR, NMR, UV-VIS)

Widma oscylacyjne otrzymanych związków koordynacyjnych wykonano techniką pastylek KBr w zakresie  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  przy pomocy spektrofotometru Nicolet iS5 FT-IR. Widma  $^1H$ ,  $^{31}P$  i  $^{13}C$  NMR zarejestrowano w temperaturze pokojowej w roztworach  $CDCl_3$  bądź  $DMSO-d_6$  w zależności od rozpuszczalności przy pomocy spektrometru Bruker 500 MHz. Analiza elementarna (C, H, N) została wykonana przy użyciu analizatora Perkin–Elemer CHN–2400. Absorpcyjne widma elektronowe zmierzono spektrofotometrem Evolution 220 oraz Lab Alliance UV-Vis 8500 w zakresie  $600 - 200\text{ nm}$  w roztworach alkoholowych bądź acetonitrylowych w zależności od rozpuszczalności związków.

### 3.3.3 Badania luminescencyjne

Stacjonarne widma emisji zmierzono w roztworach alkoholowych, acetonitrylowych, bądź dichlorometanowych (w zależności od rozpuszczalności związków) z wykorzystaniem spektrofotometrów F-2500 oraz FLS-980 w temperaturze pokojowej. Dodatkowo wykonano widma przy zastosowaniu przystawki niskotemperaturowej wyposażonej w naczynie Dewara wypełnione ciekłym azotem. Widma niskotemperaturowe wykonano dla roztworów sporządzonych w mieszaninie metanol: etanol (1:4).

Wydajność kwantową fluorescencji zmierzono przy wykorzystaniu sfery integrującej w temperaturze pokojowej stosując rozpuszczalnik jako ślepą próbę. W przypadku pomiarów wydajności kwantowych roztwory próbek uprzednio rozcieńczono do absorbancji poniżej 0,1 (dla długości fali wzbudzenia) w celu uniknięcia efektu filtra wewnętrznego. Następnie próbki związków oraz ślepą próbę wzbudzano długością fali odpowiadającą zarejestrowanej długości fali ekscytacji.

Pomiary zaniku luminescencji zostały wykonane w roztworach związków rozcieńczonych optycznie ( $0,05 < O.D < 0,1$ ) z zastosowaniem metody czasowo skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu na aparacie FLS-980. Długości fali wzbudzenia uzyskano stosując zestaw pikosekundowych diod i laserów pulsowych jako źródła promieniowania

dobranych do zarejestrowanych widm ekscytacji. Częstotliwość promieniowania wzbudzającego była dobrana indywidualnie dla każdej próbki przy jej długości fali emisji w zależności od intensywności uzyskanego sygnału i szerokości okna pomiarowego. Każdorazowo uwzględniono też funkcję odpowiedzi aparatu (IRF), którą uzyskano dla długości fali promieniowania wzbudzającego stosując LUDOX<sup>®</sup> jako wzorzec. Krzywe zaniku luminescencji są zestawione w Materiałach Dodatkowych.

### 3.3.4 Obliczenia kwantowo-mechaniczne

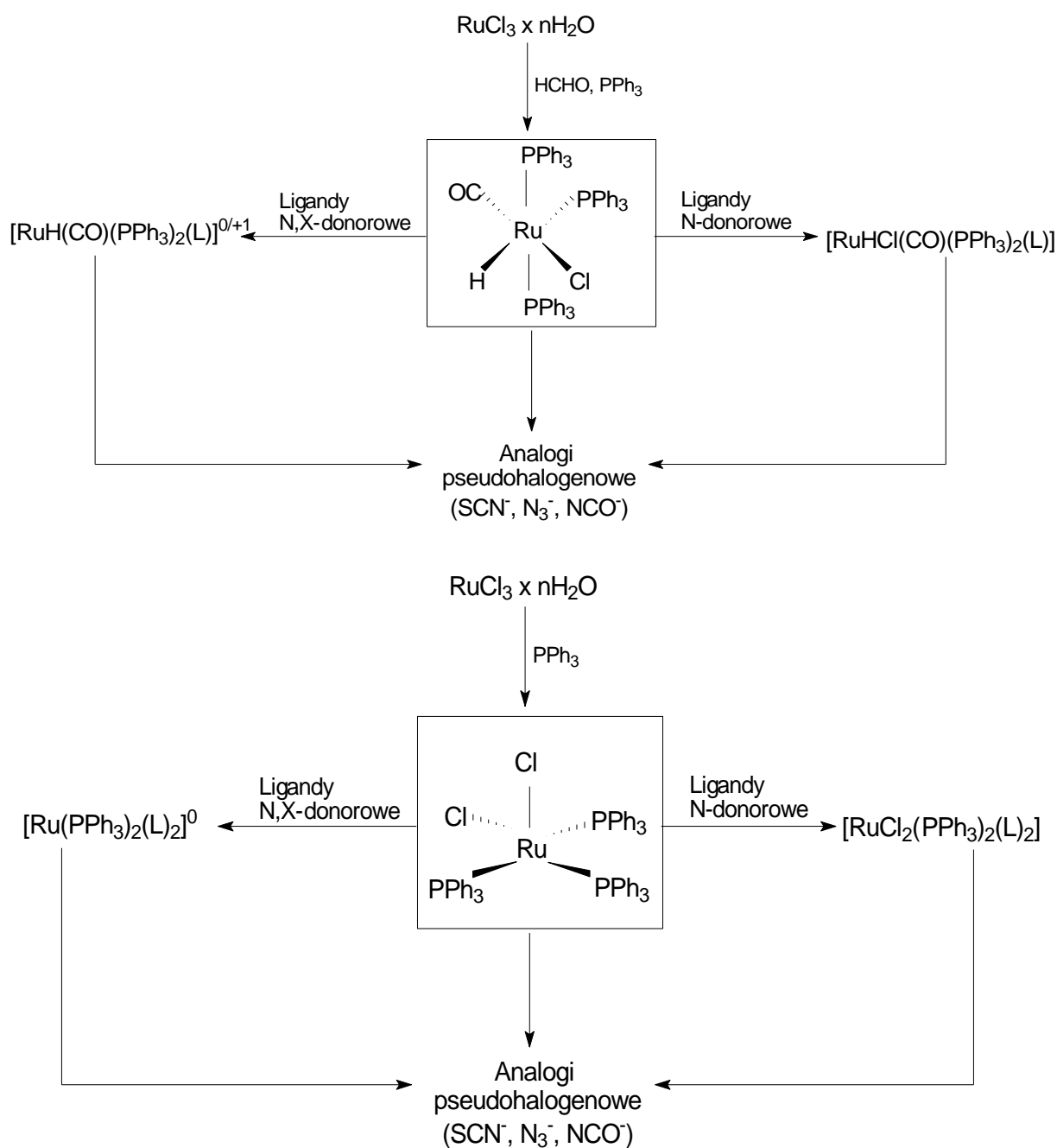
Obliczenia kwantowo-mechaniczne z wykorzystaniem teorii funkcjonałów gęstości (DFT) wykonano przy użyciu programu Gaussian09 [145]. Optymalizacji geometrii cząsteczek związków w fazie gazowej oraz wyznaczenia ich struktury elektronowej dokonano przy zastosowaniu funkcjonału hybrydowego B3LYP [146 – 147]. Dla atomu rutenu stosowana była baza funkcyjna DZVP [148] poszerzona o orbitale f, których udział uwzględniono z wykładnikami 1,94722036 oraz 0,748930908. Natomiast dla pozostałych atomów zastosowano funkcje: dla atomów azotu, siarki i węgla 6-31g++; atomy wodoru opisano za pomocą funkcji 6-31g. Teoretyczne widma elektronowe zostały obliczone w oparciu o metodę TD-DFT [149]. Efekt rozpuszczalnika został uwzględniony przy zastosowaniu modelu PCM (*Polarizable Continuum Model*). Obliczenia naturalnych orbitali wiązań (NBO) zostały przeprowadzone za pomocą programu NBO [150], wchodzącego w skład pakietu Gaussian09. Udziały poszczególnych grup atomów w tworzeniu orbitali cząsteczkowych oraz diagramy gęstości stanów (DOS) obliczono wykorzystując analizę populacyjną Mullikena z użyciem programu GaussSum 2.2 [151].

## 4 PRZEDSTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

### 4.1 Synteza związków koordynacyjnych rutenu(II)

Syntezę badanych związków koordynacyjnych poprzedza synteza wyjściowych związków  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  według metod opisanych w literaturze [22–23]. Następnie uzyskane prekursory modyfikowane były przez wprowadzenie do sfery koordynacyjnej ligandów heterocyklicznych N– i N,X–donorowych (gdzie X = O, N) na drodze wymiany ligandów. Reakcje w większości prowadzono w środowisku metanolowym za wyjątkiem syntez, w których stwierdzono zależność konfiguracji otrzymanego produktu od środowiska reakcji (rozpuszczalnik). W wykonanych syntezach wykorzystano związki N-heteroaromatyczne oparte na pirydynie, imidazolu, benzimidazolu, chinolinie, izochinolinie i wzbogacone o grupy funkcyjne głównie karboksylowe, ale też hydroksylowe, nitrowe, metylowe, aryłowe i chlor. Ogólny schemat otrzymywania badanych związków koordynacyjnych przedstawia rysunek 4.1.

Przy zastosowaniu prekursora hydrydokarbonylowego w przypadku ligandów N,X–donorowych, mianowicie: kwasu 1-metylo-1H-imidazolo-2-karboksylowego, kwasu 1H-benzimidazolo-2-karboksylowego, kwasu 6-hydroksypirydino-2-karboksylowego, kwasu izochinolino-1-karboksylowego, kwasu chinolino-2-karboksylowego, a także kwasu 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowego, kwasu 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowego, 8-hydroksy-2-metylochinoliny, 8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinoliny oraz 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyny uzyskano obojętne lub kationowe związki koordynacyjne o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{N,X-donor})(\text{PPh}_3)_2]^{+/0}$  lub  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{N,X-donor})(\text{PPh}_3)_2]$ . Podstawieniu ulegają ekwatorialne grupy  $\text{PPh}_3$  oraz ligandy chlorkowy bądź wodorkowy. Natomiast w przypadku ligandów N-donorowych: 4-pirolidynopirydyna oraz 4-(4-nitrobenzylo)pirydyna uzyskane zostały związki o ogólnym wzorze  $[\text{RuHCl}(\text{N-donor})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ; w tym wypadku podstawieniu ulega ekwatorialny ligand fosfinowy.



**Rysunek 4.1. Schemat syntez w oparciu o prekursor  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$**

Syntezy z wykorzystaniem drugiego związku wyjściowego,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , obejmowały otrzymanie związków o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{N,X-donor})_2(\text{PPh}_3)_2]$  z ligandami będącymi pochodnymi karboksylowymi różnych pierścieni heterocyklicznych, mianowicie kwasy: 3-hydroksypirydino-2-karboksylowy, 1H-benzimidazolo-2-karboksylowy, izochinolino-1-karboksylowy oraz chinolino-2-karboksylowy. Synteza tych związków miała na celu porównanie właściwości luminescencyjnych dwóch środowisk koordynacyjnych w omawianej grupie związków koordynacyjnych rutenu(II). Wprowadzenie ligandów

N,X-donorowych do  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  powoduje podstawienie dwóch ligandów chlorkowych i jednego z ligandów trifenylfosfinowych.

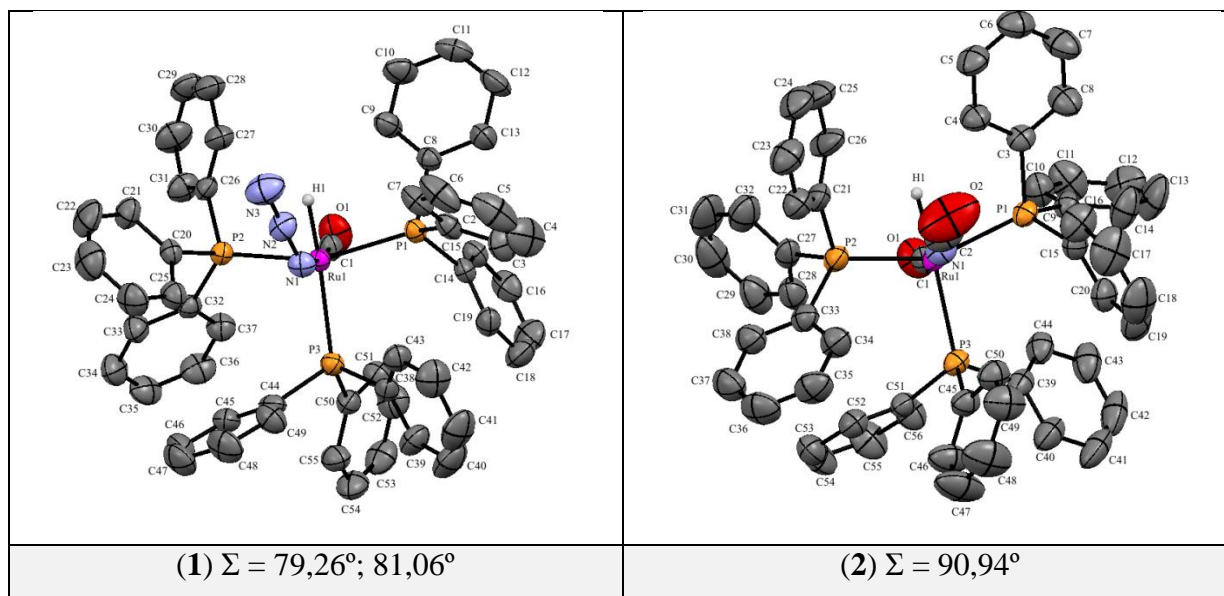
Dalszy etap badań miał na celu uzyskanie analogów pseudohalogenowych związków koordynacyjnych z ligandami N-heteroaromatycznymi. Ligandy pseudohalogenowe: cyjanianowe, tiocyjanianowe oraz azydkowe substytuowano do otrzymanych związków  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  (gdzie L – ligand N-heterocykliczny: 4-pirolidynopirydyna lub 4-(4-nitrobenzylo)pirydyna), uzyskując związki koordynacyjne typu  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  (gdzie  $\text{X} = \text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ; L – ligand N-heterocykliczny). Ze względu na planowane badanie właściwości emisyjnych tych związków przeprowadzone zostały syntezę prostych pochodnych pseudohalogenowych związków wyjściowych o ogólnych wzorach  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ );  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) w celu zweryfikowania wpływu anionowych ligandów  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  na właściwości emisyjne.

## **4.2 Charakterystyka strukturalna i spektroskopowa otrzymanych związków koordynacyjnych rutenu(II)**

### **4.2.1 Struktura cząsteczkowa $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCO}^-$ ), $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ )**

W części teoretycznej niniejszej pracy zwrócono uwagę na aspekty związane z izomerią konfiguracyjną związków koordynacyjnych otrzymywanych na bazie  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Geometria cząsteczek związków wyjściowych oraz izomeria konfiguracyjna stanowi dobry punkt wyjścia do dyskusji na temat geometrii cząsteczek otrzymanych związków koordynacyjnych. W pierwszej kolejności uzyskano związki o ogólnym wzorze  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ). Stanowi to kontynuację dla uzyskanego uprzednio związku  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  [152]. Związki te są pochodnymi pseudohalogenowymi wyjściowego  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  i mają identyczną do niego konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej. Struktury cząsteczkowe związków  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ), otrzymanych w ramach pracy doktorskiej, zamieszczone są na rysunku 4.2.



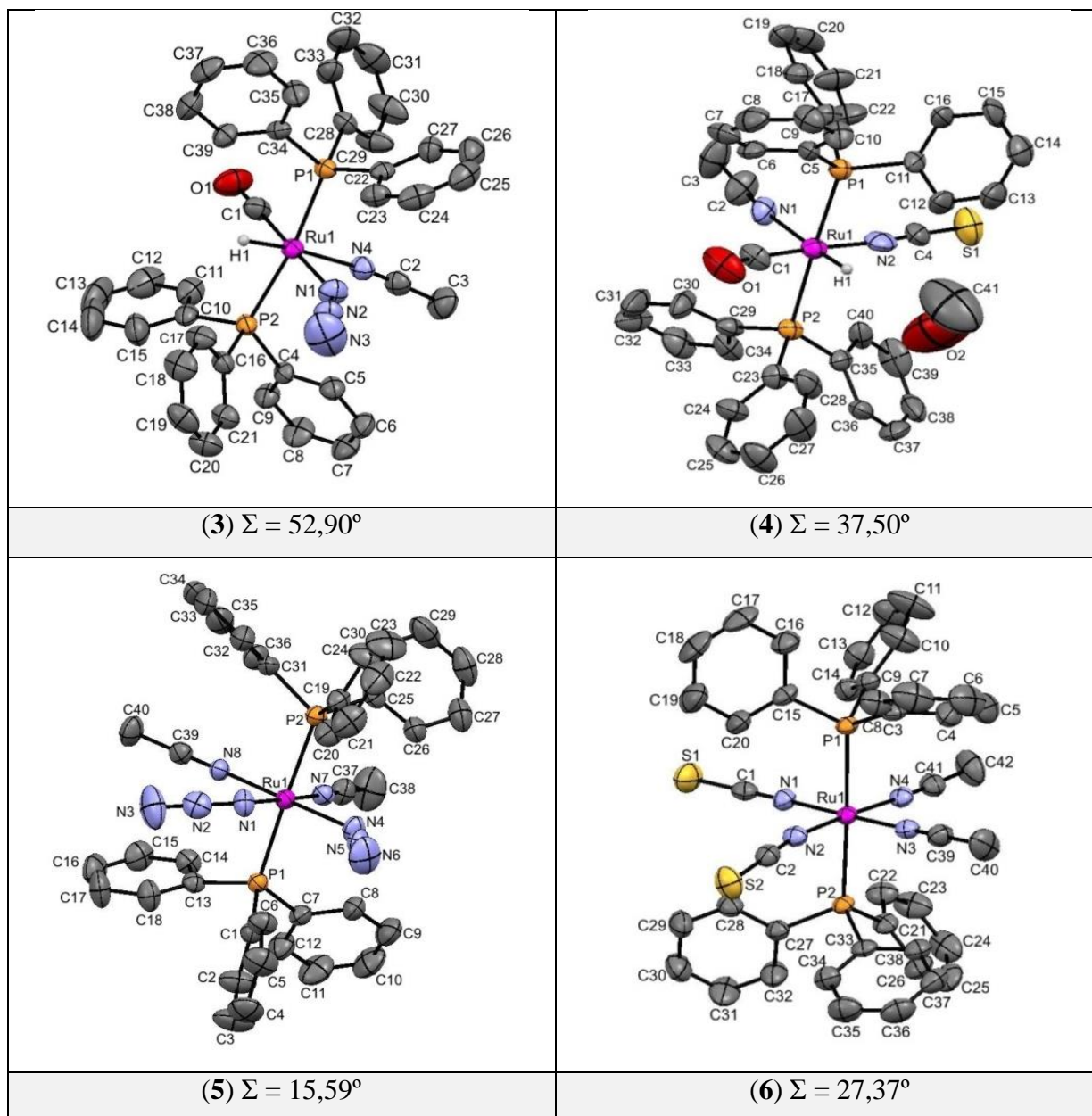


**Rysunek 4.2. Struktura cząsteczkowa związków koordynacyjnych (1) oraz (2).** (Atomy wodoru za wyjątkiem  $H_{(Ru)}$  pominięto dla klarowności rysunku. W przypadku związku koordynacyjnego (1) przedstawiono jedną cząsteczkę jednostki asymetrycznej)  $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i|$  gdzie  $\alpha_i$  – kąty *cis* w strukturze cząsteczkowej związków.

Obecność liganda wodorkowego, będącego silnym  $\sigma$  donorem, w pozycji *trans* względem ekwatorialnej cząsteczki trifenylofosfiny powoduje wydłużenie wiązania Ru–P<sub>ekwatorialny</sub> w stosunku do Ru–P<sub>aksjalny</sub> średnio o 0,12 Å. Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w  $[RuH(X)(CO)(PPh_3)_3]$  (gdzie X =,  $N_3^-$ ,  $NCO^-$ ) są zestawione w Materiałach Dodatkowych. Różnice w długościach wiązań Ru–P<sub>ekwatorialny</sub> i Ru–P<sub>aksjalny</sub> w wyjściowym  $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$  jak i jego pseudohalogenowych analogach są zbliżone, co jest konsekwencją takiej samej konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej.

Z punktu widzenia geometrii wielościanu koordynacyjnego tych związków istotny jest przede wszystkim fakt obecności trzech grup trifenylofosfinowych w ich cząsteczkach. Ma to decydujące znaczenie jeżeli rozpatrzyć odchylenia od geometrii idealnego oktaedru. W związkach koordynacyjnych typu  $[RuH(X)(CO)(PPh_3)_3]$  wynikają one w głównej mierze z zawady sterycznej towarzyszącej obecności trzech ligandów trifenylofosfinowych, co przejawia się w różnicy kątów P–Ru–P średnio o 14,64% ( $[RuHCl(CO)(PPh_3)_3]$ ) [43], 14,63% ( $[RuH(NCS)(CO)(PPh_3)_3]$ ) [152], 14,97% ( $[RuH(NCO)(CO)(PPh_3)_3]$ ) i 11,61% ( $[RuH(N_3)(CO)(PPh_3)_3]$ ) w stosunku do idealnego oktaedru. Miarą odchylenia geometrii wielościanu koordynacyjnego związku od idealnego oktaedru jest parametr  $\Sigma$  ( $\Sigma = \sum_{i=1}^{12} |90 - \alpha_i|$  gdzie  $\alpha_i$  – kąty *cis* w strukturze cząsteczkowej związków), który wynosi 79,26°, 81,06° w przypadku związku  $[RuH(N_3)(CO)(PPh_3)_3]$  oraz 90,94° dla  $[RuH(NCO)(CO)(PPh_3)_3]$ .

Prekursory  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  w roztworach acetonitrylowych w reakcji z azydkiem sodu lub tiocyjanianem amonu tworzą związki koordynacyjne o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), w których acetonitryl pełni rolę liganda N-donorowego. Związki te stanowią element łączący pomiędzy opisem prekursorów a związków z ligandami N-heteroaromatycznymi. Struktury cząsteczkowe tych związków są zaprezentowane na rysunku 4.3. W przypadku  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  zmiana struktury, w stosunku do  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  i  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , polega na zastąpieniu jednej cząsteczki  $\text{PPh}_3$  acetonitrylem. Natomiast w związkach  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) konfiguracja płaszczyzny ekwatorialnej może być określona jako *cis* względem ligandów pseudohalogenowych i acetonitrylu. Porównanie kątów  $\text{P}-\text{Ru}-\text{P}$  w związkach  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) w stosunku do tych w  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) dostarcza istotnych danych odnośnie aktywności emisyjnej tych związków. Deformacja oktaedrycznego wielościanu koordynacyjnego (zmiana symetrii cząsteczki) wiąże się z dostępnością energetyczną stanów wzbudzonych zlokalizowanych na jonie metalu (*MC*). Odchylenia kątów  $\text{P}-\text{Ru}-\text{P}$  od kąta  $180^\circ$  wynoszą odpowiednio 5,77% oraz 1,44% dla  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ , co stanowi wartość zdecydowanie niższą niż w poprzednio opisanych związkach. Wybrane długości i kąty wiązań dla wszystkich otrzymanych związków koordynacyjnych są zestawione w Materiałach Dodatkowych.



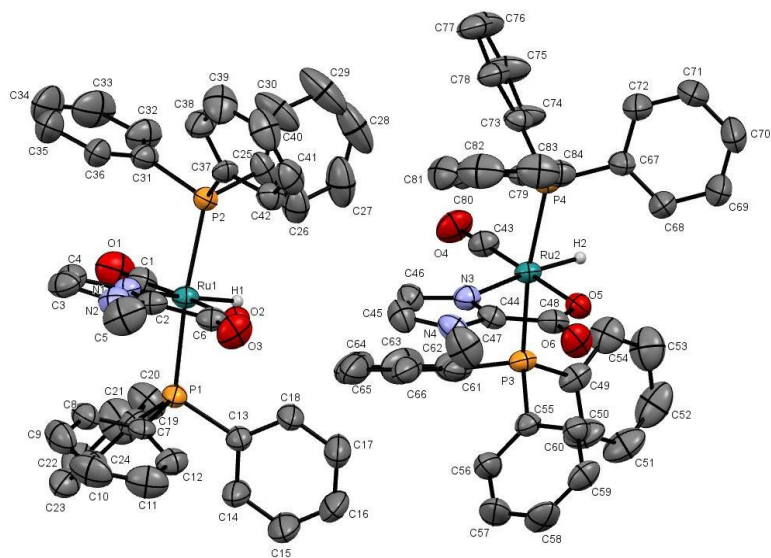
**Rysunek 4.3. Struktura cząsteczkowa związków koordynacyjnych (3) - (6).**(Atomy wodoru za wyjątkiem  $H_{(Ru)}$  pominięto dla lepszej klarowności rysunku.)

Istotne jest też porównanie parametrów geometrycznych związków typu  $[RuH(X)(CO)(PPh_3)_2(MeCN)]$  oraz  $[Ru(X)_2(PPh_3)_2(MeCN)_2]$  (gdzie  $X = N_3^-$ ,  $NCS^-$ ). Na podstawie wartości kątów pomiędzy ligandami płaszczyzny ekwatorialnej wysunąć można wniosek, że związki koordynacyjne  $[RuH(X)(CO)(PPh_3)_2(MeCN)]$  charakteryzują się większą deformacją oktaedrycznego wielościanu koordynacyjnego niż związki drugiego typu. Wynika to oczywiście z niższej symetrii cząsteczki hydrydokarbonylków oraz jest konsekwencją wpływu ligandów  $H^-$  oraz  $CO$  (efekt trans, oddziaływanie synergiczne). Parametr  $\Sigma$  w przypadku związków  $[RuH(N_3)(CO)(PPh_3)_2(MeCN)]$ ,  $[RuH(NCS)(CO)(PPh_3)_2(MeCN)]$ ,  $[Ru(N_3)_2(PPh_3)_2(MeCN)_2]$ ,  $[Ru(NCS)_2(PPh_3)_2(MeCN)_2]$

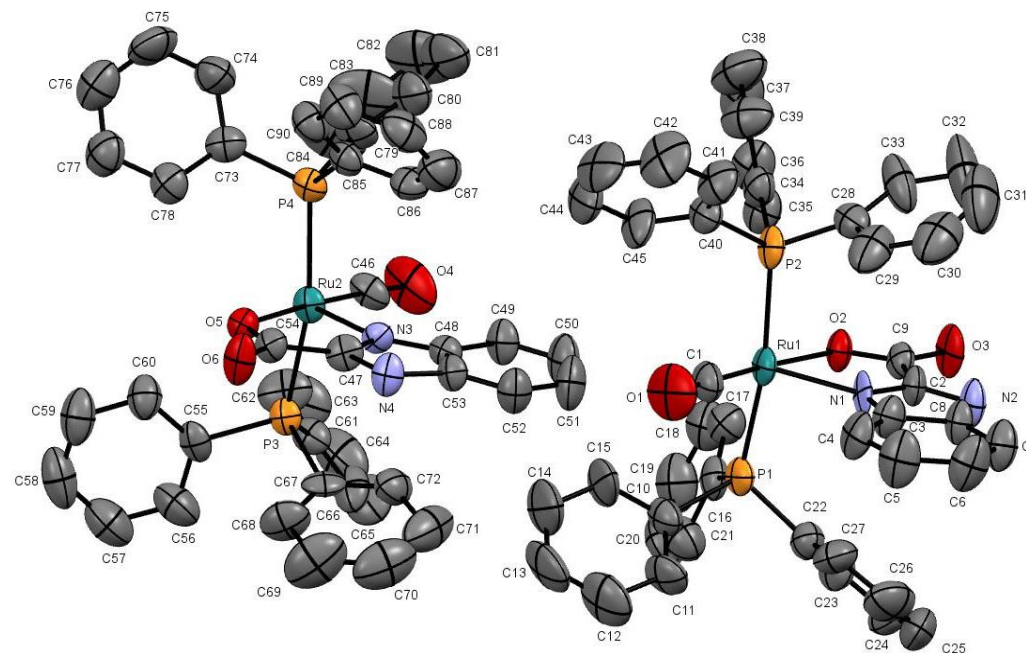
wynosi odpowiednio: 52.90°, 37.50°, 15.59°, 27.37°. Ponadto dla azydkowych związków  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  i  $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  odkształcenia płaszczyzny ekwatorialnej są większe niż w przypadku izotiocyanianowych związków  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  ze względu na charakterystyczny dla jonu azydkowego sposób koordynacji. W przypadku związków azydkowych kąty Ru-N-N są znacznie mniejsze od 180°, co powoduje większą niż w przypadku analogów rodankowych (koordynujących na sposób liniowy) deformację płaszczyzny ekwatorialnej.

#### 4.2.2 Związki koordynacyjne rutenu(II) z ligandami N,X-donorowymi

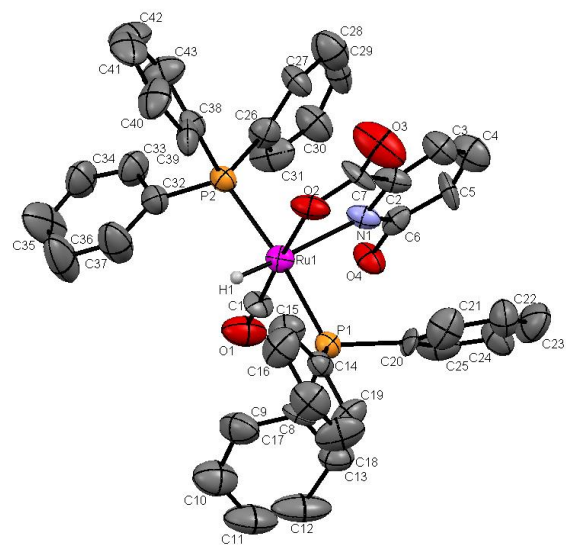
Szeroką grupę otrzymanych związków koordynacyjnych stanowią te z ligandami chelatującymi N,X-donorowymi (gdzie X = O, N) o wzorach ogólnych  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H/Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]^{0/+}$  lub  $\text{trans/cis-}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$ . Uzyskane karbonylki  $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H/Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]^{0/+}$  przyjmują jedną z dwóch możliwych konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej w zależności od natury liganda. Przykładowo ligandy pochodne karboksylowe pierścieni heterocyklicznych koordynują do jonu rutenu(II) poprzez azot pierścienia heterocyklicznego oraz tlen zdeprotonowanej grupy karboksylowej, w wyniku czego powstają obojętne cząsteczki związków koordynacyjnych, o strukturach cząsteczkowych przedstawionych na rysunku 4.4., w których w płaszczyźnie ekwatorialnej ligandy karbonylowe znajdują się w pozycji *trans* względem grupy karboksylowej.



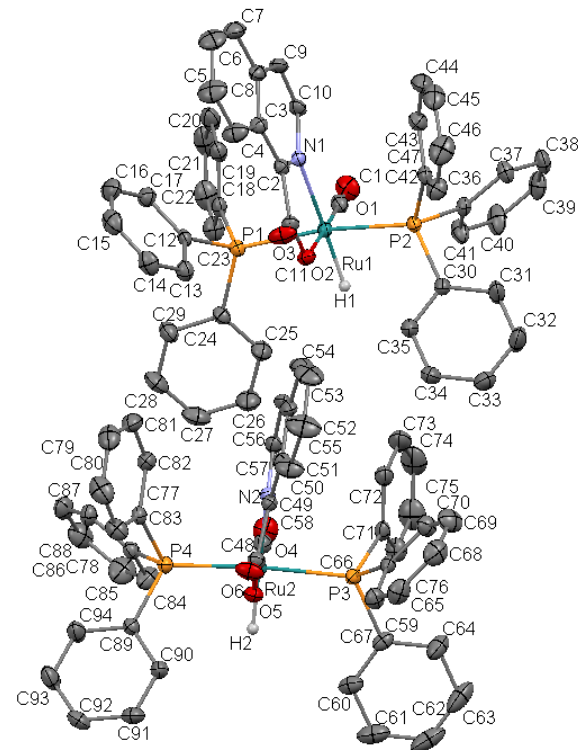
(7) 62,85°



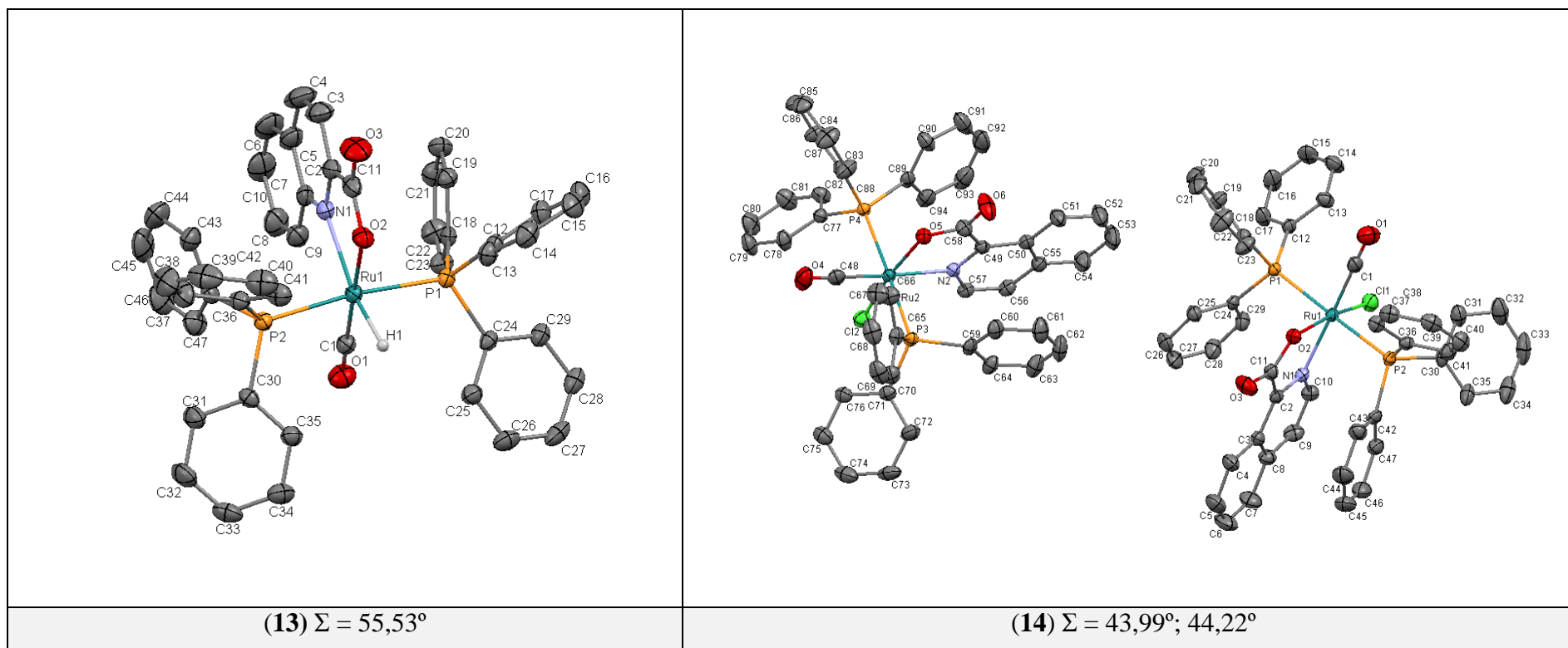
(8) 57.18°; 60,16°



(9)  $\Sigma = 51,40^\circ$



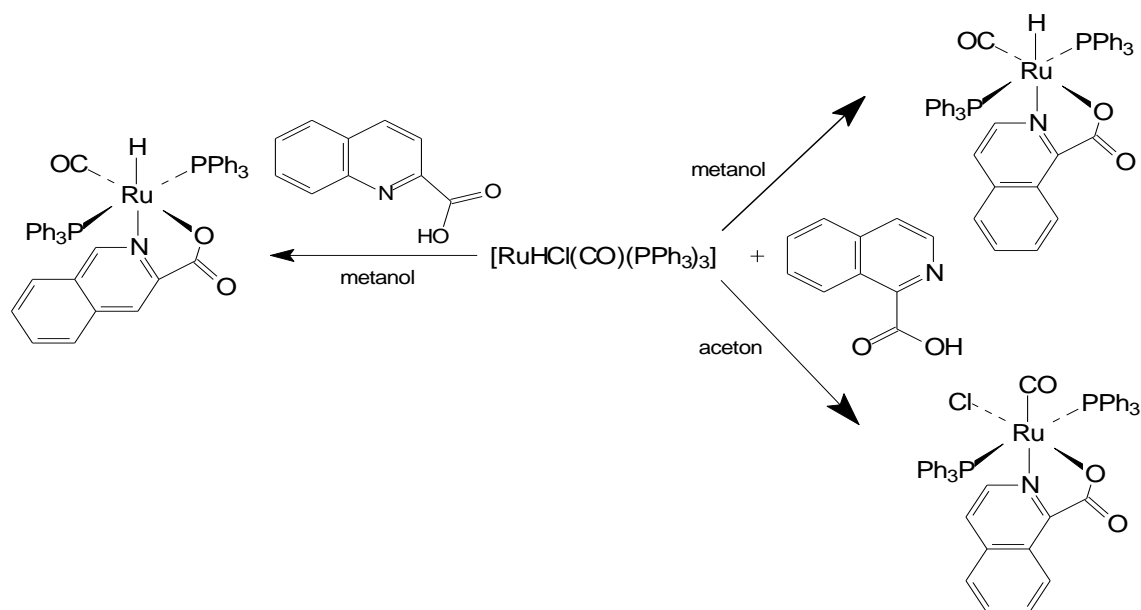
(12)  $\Sigma = 65,50^\circ; 60,59^\circ$



**Rysunek nr 4.4. Struktury czasteczkowe karbonylowych związków koordynacyjnych Ru(II) na bazie karboksylowych pochodnych różnych pierścieni heterocyklicznych.** (Atomy wodoru za wyjątkiem  $H_{(Ru)}$  oraz cząsteczki rozpuszczalników pominięto dla lepszej klarowności rysunku.)



W przypadku wprowadzenia kwasu izochinolino-1-karboksylowego do sfery koordynacyjnej prekursora zaobserwowano zależność pomiędzy powstającym związkiem a stosowanym rozpuszczalnikiem. Otrzymanie wodorkowego związku rutenu(II) o wzorze  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{isoquinH})]$  było możliwe w roztworze metanolowym, natomiast chlorkowy  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{isoquinH})]$  powstaje w rozpuszczalniku polarnym aprotycznym jakim jest aceton. Schemat przeprowadzonych reakcji dla  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  z karboksylowymi pochodnymi chinoliny i izochinoliny prezentuje rysunek 4.5.

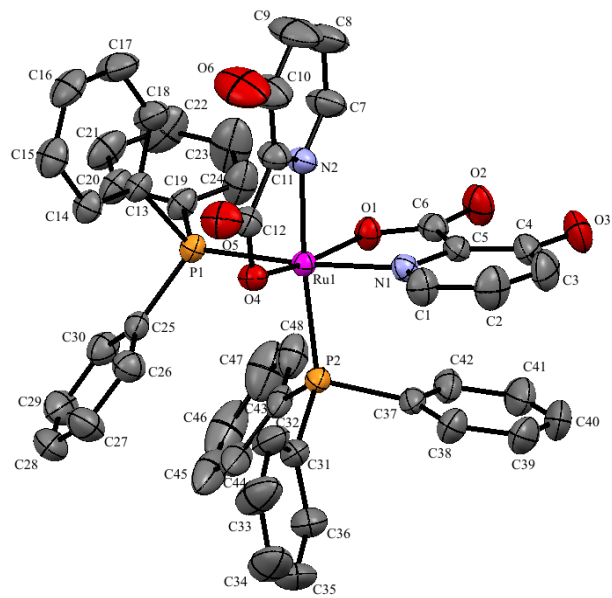


**Rysunek 4.5. Schemat reakcji otrzymywania związków koordynacyjnych rutenu(II) z kwasami chinolinowym i izochinolinowym**

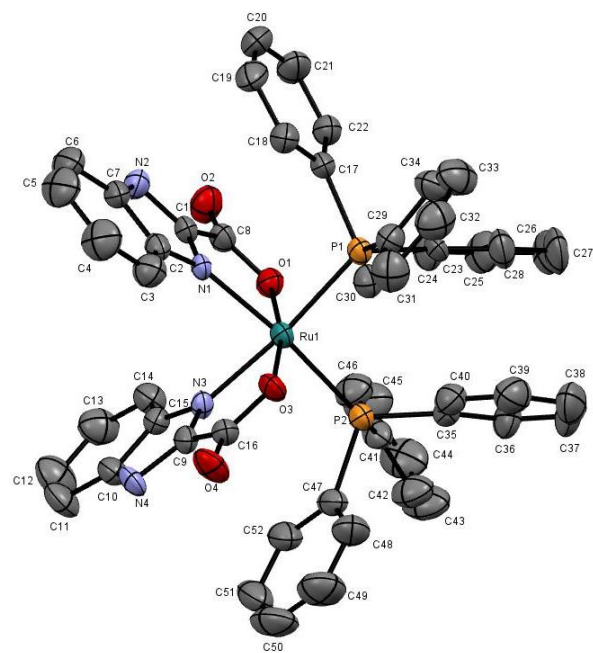
$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{isoquinH})]$  posiada odmienną konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej niż  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{isoquinH})]$ , w której grupa karboksylowa liganda heterocyklicznego znajduje się w pozycji *trans* względem liganda chlorkowego. Związek  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{quinH})]$  był przedmiotem wcześniejszych badań. Uzyskano go stosując ten sam prekursor, ale posiada on nietypową dla tego typu związków formę *cis* względem ligandów trifenylfosfinowych [153].

W grupie związków opartych o  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  z kwasowymi pochodnymi ligandów heterocyklicznych otrzymano związki o wzorze ogólnym  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Na rysunku 4.6. przedstawione zostały struktury cząsteczkowe związków z ligandami: kwasem 1H-benzimidazolo-2-karboksylowym, kwasem 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowym, a także kwasami chinolino-2-karboksylowym i izochinolino-1-karboksylowym.

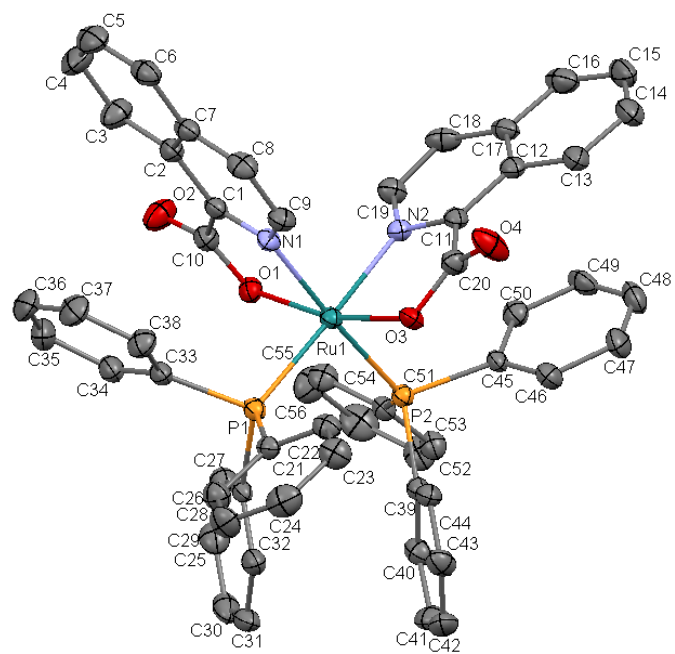




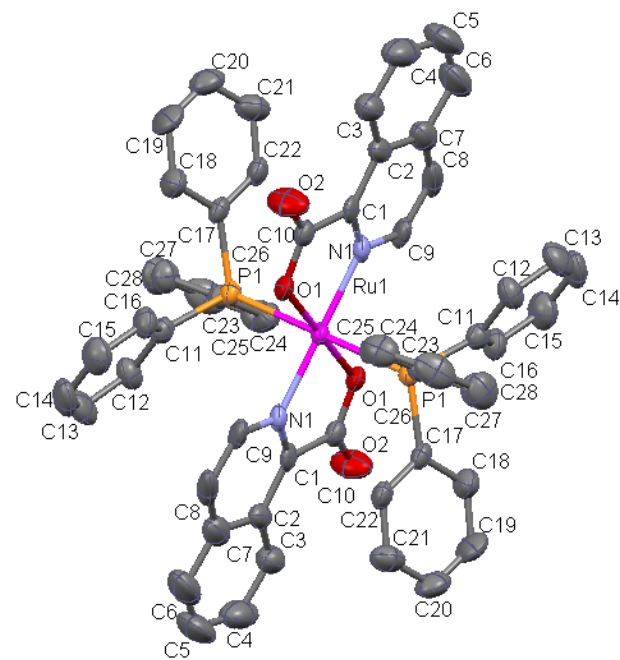
(10)  $\Sigma = 63,83^\circ$



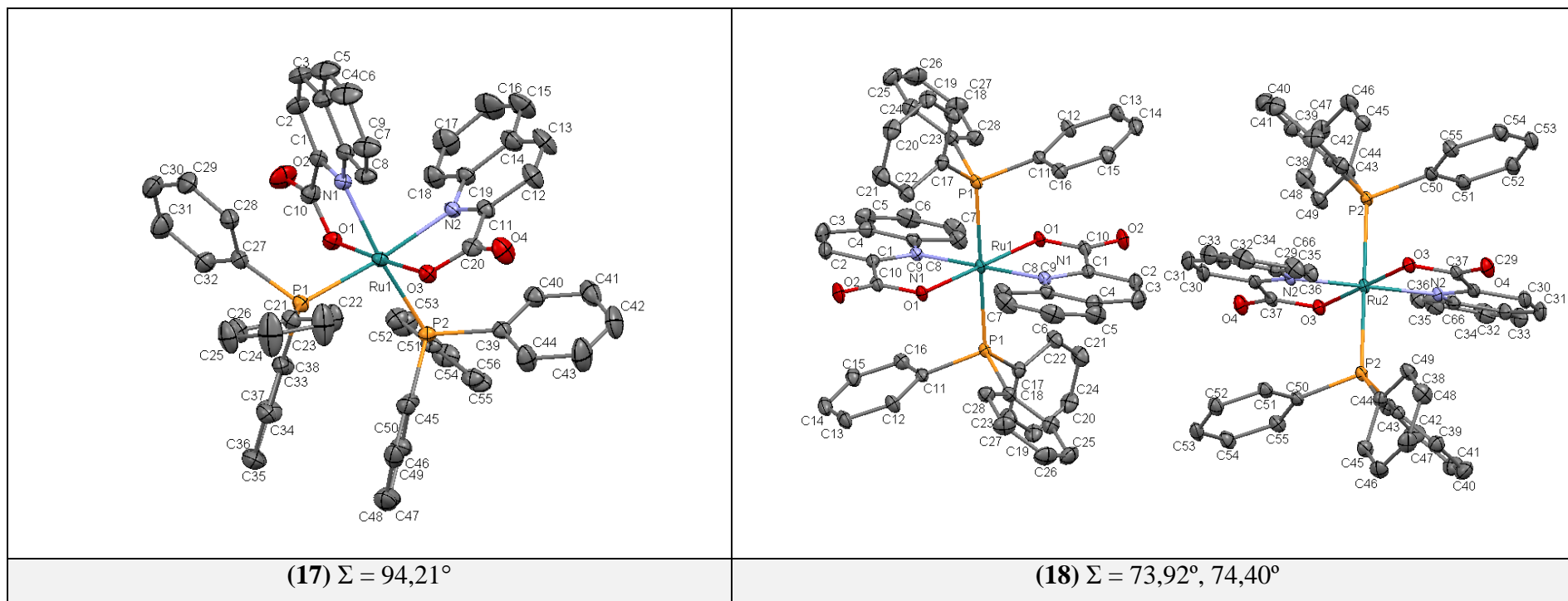
(11)  $\Sigma = 71,21^\circ$



**(15)**  $\Sigma = 64,16^\circ$



**(16)**  $\Sigma = 82,08^\circ$



**Rysunek nr 4.6. Związki koordynacyjne otrzymane z  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  z karboksylowymi pochodnymi ligandów N-heterocyklicznych.***(Atomy wodoru oraz cząsteczki rozpuszczalników pominięto dla lepszej klarowności rysunku.)*

W związkach tych dominuje izomeria typu *cis* względem trifenylfosfiny. Powstawanie izomerów *trans* stwierdzono w przypadku związków z karboksylowymi pochodnymi chinoliny. Stwierdzono ponadto zależność pomiędzy środowiskiem reakcji, a powstającym izomerem. W reakcji przebiegającej w środowisku metanolem otrzymano izomery *cis*, natomiast reakcja prowadzona w CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> prowadzi do otrzymania izomerów *trans*.

Sposób koordynacji grupy karboksylowej potwierdzają badania widm oscylacyjnych. Związki zawierające ligandy skoordynowane poprzez grupy karboksylowe, jak i same te ligandy, mają charakterystyczne pasma symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grupy COO<sup>-</sup>. W Tabeli 4.1. przedstawiono zestawienie zarejestrowanych częstości falowych dla drgań  $\nu_{as}(\text{COO})$ ,  $\nu_s(\text{COO})$  w otrzymanych związkach koordynacyjnych oraz odpowiadających im ligandach. W stosunku do wolnych ligandów, pasma drgań asymetrycznych skoordynowanych ligandów są przesunięte w kierunku niższych częstości, a pasma drgań symetrycznych w kierunku wyższych, co jest efektem oddziaływania redonorowego pomiędzy jonem metalu a wprowadzonym ligandem. Zakres występowania drgań na widmach oscylacyjnych omawianych związków koordynacyjnych  $\nu_{as}(\text{COO})$  mieści się w przedziale 1587 cm<sup>-1</sup> – 1637 cm<sup>-1</sup>, a drgań  $\nu_s(\text{COO})$  od 1178 cm<sup>-1</sup> do 1382 cm<sup>-1</sup>. W przypadku, gdy grupa karboksylowa koordynuje do atomu centralnego poprzez jeden zdeprotonowany atom tlenu wartość  $\Delta$  (gdzie:  $\Delta = \nu_{asym}(\text{COO}) - \nu_{sym}(\text{COO})$ ) ulega zwiększeniu w stosunku do tych parametrów dla wolnych zdeprotonowanych ligandów (forma jonowa). Dla badanych związków wartość tego parametru przewyższa 200 cm<sup>-1</sup>, co wcześniej rejestrowano już dla związków metali przejściowych z jednokleszczowo skoordynowaną grupą karboksylową [154].

W przypadku izomerów [Ru(quinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz [Ru(isoquinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] z kwasami chinolino-2-karboksylowym i izochinolino-1-karboksylowym występują różnice w położeniu tych pasm w zależności od konfiguracji *cis* i *trans*. Drgania asymetryczne grupy karboksylowej w izomerach *cis* występują przy 1633 cm<sup>-1</sup> (dla *cis*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(isoquinH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O) oraz 1628 cm<sup>-1</sup> (dla *cis*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(quinH)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH·0.5H<sub>2</sub>O). Natomiast w izomerach *trans* są przesunięte do 1664 cm<sup>-1</sup> oraz 1637 cm<sup>-1</sup> odpowiednio dla *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(isoquinH)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO oraz *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(quinH)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl. Maksima drgań symetrycznych grupy karboksylowej przypadają natomiast na 1305 cm<sup>-1</sup>, 1340 cm<sup>-1</sup>, 1284 cm<sup>-1</sup>, 1296 cm<sup>-1</sup> odpowiednio dla *cis*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(isoquinH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O, *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(isoquinH)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, *cis*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(quinH)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH·0.5H<sub>2</sub>O, *trans*-[Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(quinH)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl.

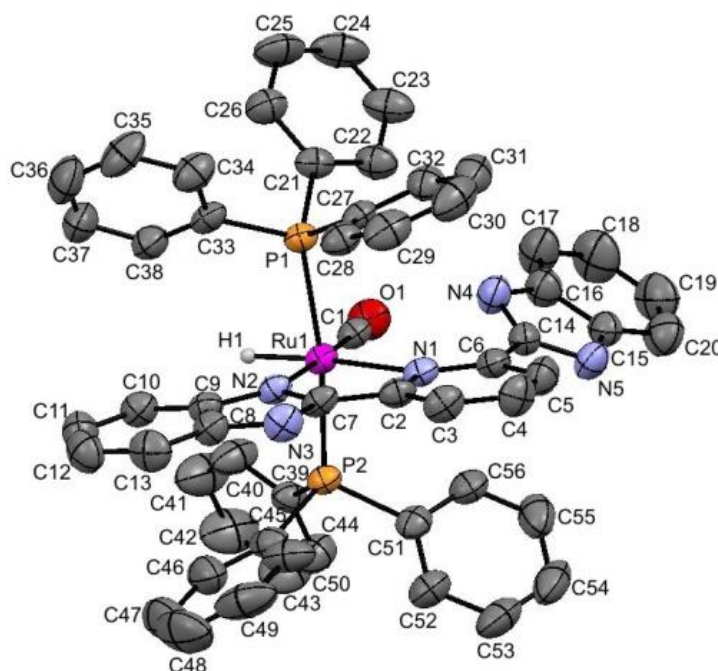
**Tabela 4.1. Wartości maksimów pasm drgań  $\nu_{\text{as(COO)}}$  oraz  $\nu_{\text{s(COO)}}$  zarejestrowanych na widmach IR związków koordynacyjnych z kwasami karboksylowymi oraz wolnych ligandów**

Związek	$\nu_{\text{as(COO)}}$	$\nu_{\text{s(COO)}}$	$\Delta^a$
	[cm <sup>-1</sup> ]		
MeimH	1654	1176	378
[RuH(CO)(MeImH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH	1587	1325	262
BimH	1640	1263	377
[RuH(CO)(BImH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1587	1327	260
<i>cis</i> -[Ru(BImH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH·H <sub>2</sub> O	1637	1322	315
6-OHpicH [89]	1700	1295	405
[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1629	1382	247
3-OHpicH	1678	1282	396
<i>cis</i> -[Ru(3-OHpicH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1636	1307, 1254	329
isoquinH	1626	1256	370
[RuH(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1645	1301	344
[RuCl(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> OH	1633	1305	328
<i>cis</i> -[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1633	1305	328
<i>trans</i> -[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	1664	1340	324
quinH	1585	1152	433
[RuH(CO)(quinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1621	1367	254
<i>cis</i> -[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH·0.5H <sub>2</sub> O	1628	1284	344
<i>trans</i> -[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1637	1296	341

<sup>a</sup> $\Delta = \nu_{\text{as(COO)}} - \nu_{\text{s(COO)}} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$

Badania hydrydokarbonylków o wzorze ogólnym *trans*-[Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L)]<sup>0/+</sup> z chelatującymi ligandami heterocyklicznymi rozszerzono o grupę związków z pochodnymi 8-hydroksychinoliny jako ligandami N,O-donorowymi. Uzyskano też związki z 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyną jako przykładem liganda N,N-donorowego. Dla liganda 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyny dwukleszczowy sposób koordynacji nie jest typowy, ligand ten zazwyczaj koordynuje do atomu centralnego poprzez trzy donorowe atomy azotu [155]. W przypadku uzyskanych [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> oraz [RuH(CO)(bzimpy<sup>-</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], których struktury cząsteczkowe są przedstawione na rysunku 4.7., koordynacja odbywa się poprzez heteroatomy azotu pierścienia

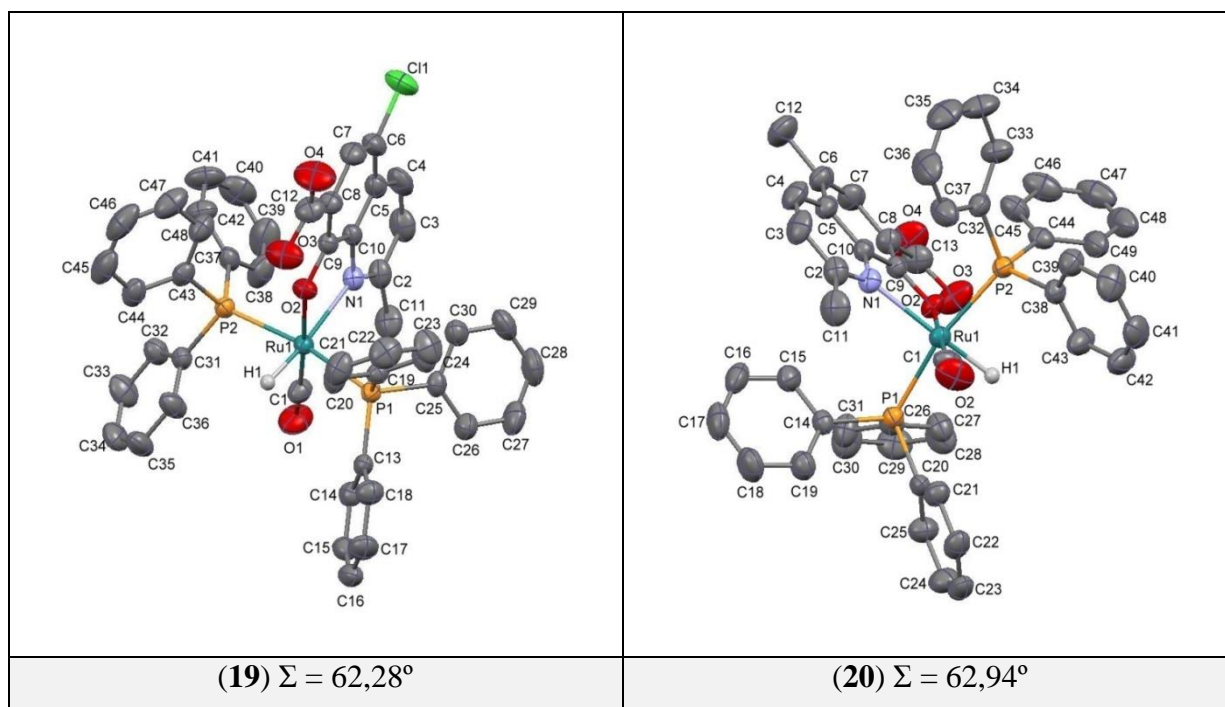
pirydynowego i jednego z pierścieni benzimidazolowych. Przy czym należy zwrócić uwagę, iż pierścień pirydynowy znajduje się w pozycji *trans* do liganda wodorkowego. Skutkuje to oczywiście wydłużeniem wiązania Ru–N<sub>py</sub> w stosunku do Ru–N<sub>im</sub> o 0,259 Å. Ponadto w przypadku tych związków skoordynowaną formę anionową liganda heteroaromatycznego uzyskano wprowadzając stechiometryczną ilość jonów azydkowych (N<sub>3</sub><sup>−</sup>) do środowiska reakcji, w ten sposób uzyskując obojętny związek koordynacyjny [RuH(CO)(bzimpy<sup>−</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].



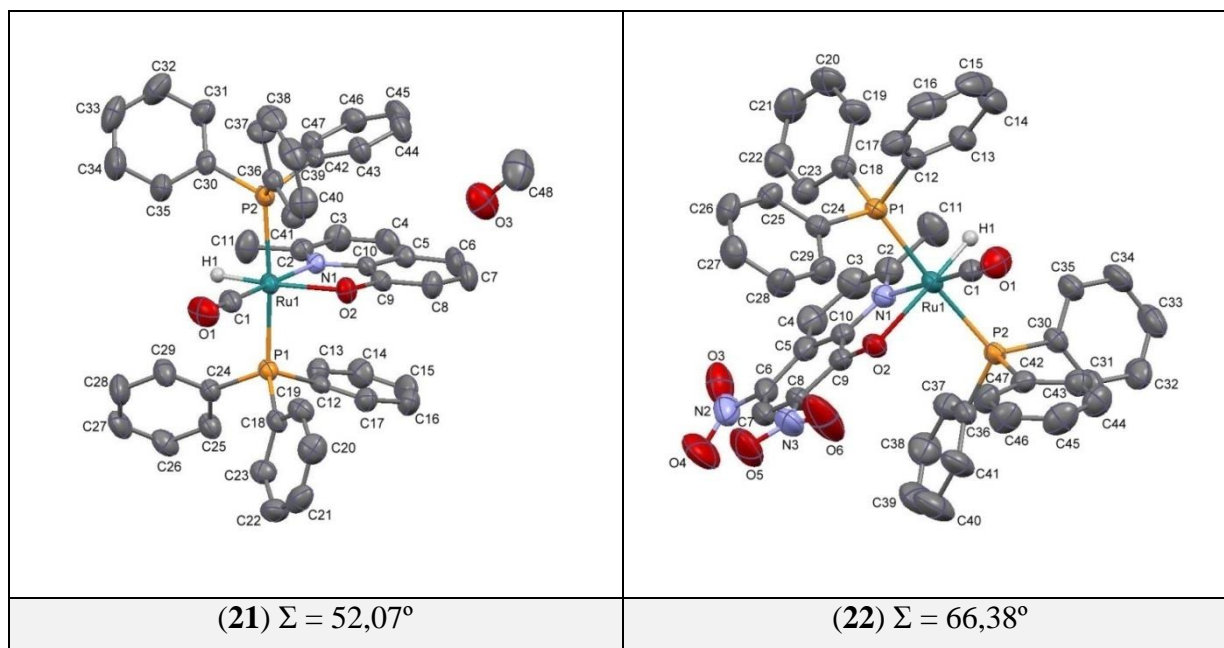
**Rysunek 4.7. Struktura cząsteczkowa [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ( $\Sigma = 62,62^\circ$ ) oraz [RuH(CO)(bzimpy<sup>−</sup>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ( $\Sigma = 72,44^\circ$ )** (Atomy wodoru za wyjątkiem H<sub>(Ru)</sub> oraz cząsteczki rozpuszczalników pominięto dla lepszej klarowności rysunku.)

Wpływ liganda heteroaromatycznego na konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej najwyraźniej można zaobserwować w otrzymanej grupie związków koordynacyjnych z pochodnymi 8-hydroksychinoliny, w których koordynacja odbywa się poprzez donorowe heteroatomy azotu ugrupowania chinolinowego oraz grupy hydroksylowe w pozycji 8 liganda heteroaromatycznego. Struktury cząsteczkowe tych związków są zaprezentowane na rysunku 4.8. W strukturze cząsteczkowej związków z kwasem 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym oraz kwasem 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowym ligand wodorkowy znajduje się w pozycji *trans* względem donorowego atomu azotu ugrupowania chinolinowego, natomiast związki z 2-metylo-8-hydroksychinoliną oraz 8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinoliną przyjmują konfigurację płaszczyzny

ekwatorialnej, w której ligand wodorkowy jest w pozycji *trans* względem donorowego atomu tlenu. Różnice konfiguracyjne w tej grupie związków są konsekwencją różnych właściwości donorowo-akceptorowych ligandów N,O-donorowych, wynikających z obecności podstawników w pierścieniu chinolinowym i są potwierdzone badaniami widm  $^1\text{H}$  NMR. Przesunięcia sygnałów pochodzących od liganda wodorkowego na widmach  $^1\text{H}$  NMR obrazują zróżnicowanie konfiguracyjne płaszczyzny ekwatorialnej. Sygnały trypletowe zarejestrowano przy  $-10,74$  ppm ( $J_{\text{HP}} = 19,1$  Hz),  $-10,67$  ppm ( $J_{\text{HP}} = 19,2$  Hz),  $-13,58$  ppm ( $J_{\text{HP}} = 19,4$  Hz),  $-13,97$  ppm ( $J_{\text{HP}} = 17,5$  Hz), odpowiednio dla związków od (19) – (22). Widoczne jest również przesunięcie maksimów drgań rozciągających wiązania Ru–H na widmach oscylacyjnych związków, które przesunięte są z  $1963\text{ cm}^{-1}$ ,  $1951\text{ cm}^{-1}$  w przypadku związków (19) oraz (20) do  $2042\text{ cm}^{-1}$  dla dwóch pozostałych. Ponadto dla związku koordynacyjnego  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{mequinol})]$  pasma drgań rozciągających liganda karbonylowego występują przy  $1950\text{ cm}^{-1}$ , gdy tymczasem w pozostałych związkach drgania  $\nu_{\text{C-O}}$  występują przy około  $1910\text{ cm}^{-1}$ .







**Rys 4.8. Struktura cząsteczkowa związków (19)-(22)** (Atomy wodoru za wyjątkiem  $H_{(Ru)}$  pominięto dla lepszej klarowności rysunku.)

Należy również zwrócić uwagę na wielkość odchylen od idealnej geometrii wielościanu oktaedrycznego pomiędzy grupami związków o wzorach ogólnych  $trans-[Ru(H/Cl)(CO)(PPh_3)_2(L)]^{0/+}$  lub  $trans/cis-[Ru(PPh_3)_2(L)_2]$ . Porównanie procentowych odchylen kątów N-Ru-X oraz P-Ru-P w stosunku do oktaedru wraz z wartością parametru  $\Sigma$  zestawiono w tabeli 4.2. W analizowanych związkach koordynacyjnych z ligandami N,X-donorowymi odchylenia od idealnej geometrii wielościanu koordynacyjnego wiążą się z wprowadzeniem ligandów chelatowych. Kąty N-Ru-O oraz N-Ru-N mieszczą się w zakresie od  $74,37^\circ$  do  $78,99^\circ$ . Drugim czynnikiem, powodującym deformację geometrii, jest zawada steryczna powodowana obecnością ligandów trifenylofosfinowych, zwłaszcza w przypadku związków  $cis-(P,P)-[Ru(PPh_3)_2(L)_2]$  (gdzie L- kwas karboksylowy) obecność ligandów fosfinowych powoduje szczególnie silnie odkształcenie w płaszczyźnie ekwatorialnej. W związkach z karboksylowymi pochodnymi pierścieni heterocyklicznych zbliżone wartości kątów N-Ru-O wynikają z jednakowego sposobu koordynacji tych ligandów. Jednakże ze względu na konfigurację w związkach  $cis-(P,P)-[Ru(PPh_3)_2(L)_2]$  wielkość odchylen tych kątów jest nieznacznie mniejsza. W porównaniu do opisanych wcześniej  $[RuH(X)(CO)(PPh_3)_2(MeCN)]$  oraz  $trans-[Ru(X)_2(PPh_3)_2(MeCN)_2]$  (gdzie X =  $N_3^-$ ,  $NCS^-$ ) deformacja geometrii cząsteczki w zakresie kątów P-Ru-P jest zbliżona w grupie związków  $trans-[Ru(H/Cl)(CO)(PPh_3)_2(L)]^{0/+}$ . Jako dodatkowy czynnik stabilizujący w tej grupie należy wymienić wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania warstwowe (zestawione w Materiałach Dodatkowych).

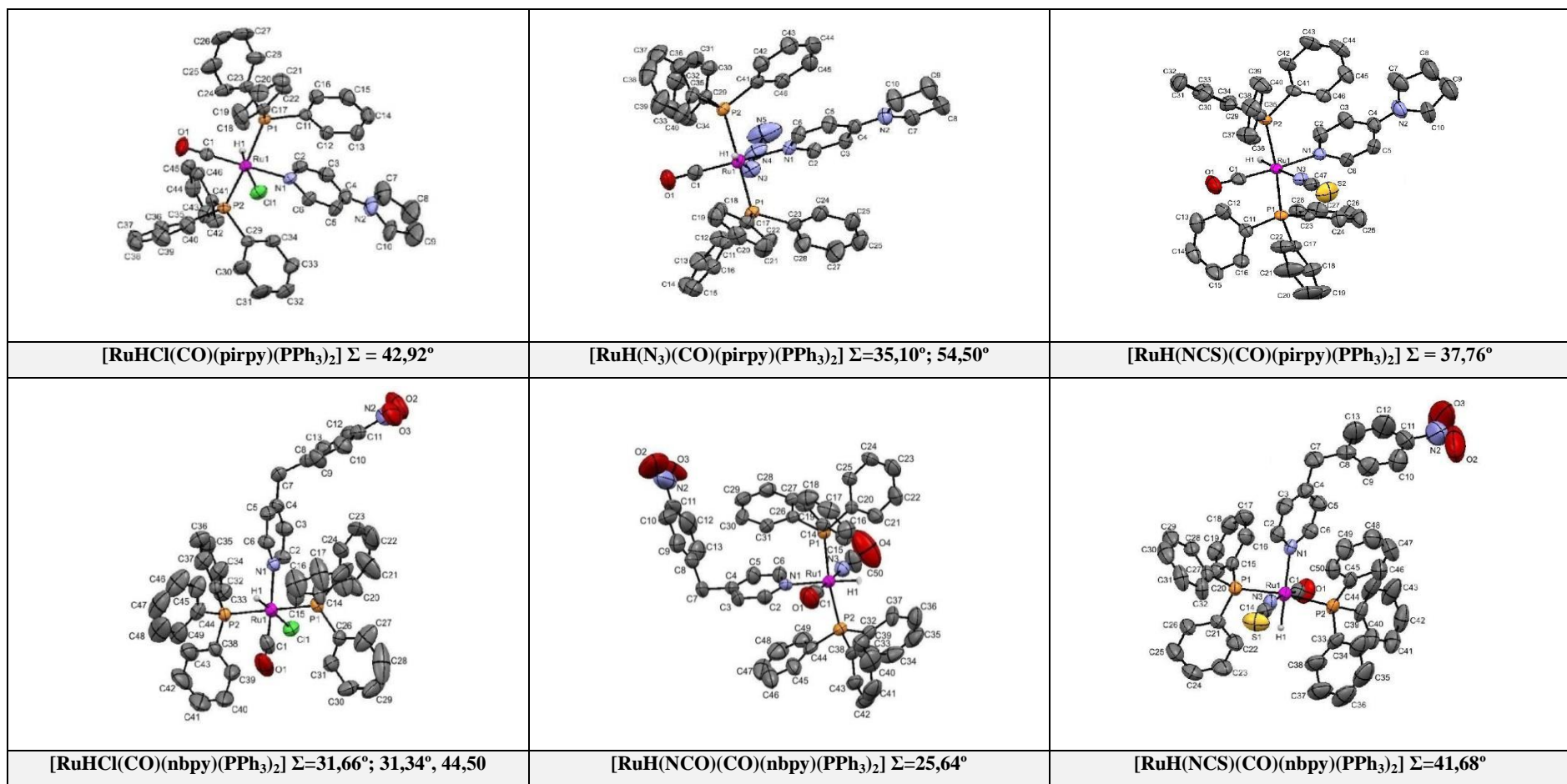


**Tabela 4.2. Porównanie procentowych odchyień kątów N-Ru-X, P-Ru-P w stosunku do idealnego oktaedru oraz parametru  $\Sigma$  [°] w cząsteczkach związków koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{H/Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]^{0/+}$  lub  $trans/cis\text{-}[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2]$**

Związek	kąty N-Ru-O [%]	kąty P-Ru-P [%]	$\Sigma$ [°]
$[\text{RuH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2]$	16,51	3,33	51,40
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeImH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	16,01; 16,24	3,30; 4,99	65,24; 60,46
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{BIImH})(\text{PPh}_3)_2]$	16,78; 16,56	6,91; 7,31	57,18; 60,16
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$	16,63; 16,48	4,59; 2,53	65,50; 60,59
$[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$	15,56; 15,91	1,20; 3,26	43,99; 44,22
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{quinH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	15,91	6,97	55,53
$cis\text{-}[\text{Ru}(\text{BIImH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	13,54; 13,26	7,61	71,21
$cis\text{-}[\text{Ru}(3\text{-OHpicH})_2(\text{PPh}_3)_2]$	12,61; 13,02	6,33	63,83
$cis\text{-}[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,68; 14,54	6,14	64,16
$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	14,67	—	82,08
$cis\text{-}[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	13,51; 14,12	9,68	94,21
$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	14,38; 14,30	—	73,92; 74,40
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{chmequinolac})]$	15,03	6,70	62,28
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dmequinolac})]$	14,78	6,86	62,94
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{mequinol})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	14,44	3,01	52,07
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{mednquinol})]$	16,49	3,10	66,38
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	16,88	4,33	62,62
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	16,72	6,34	72,44

#### 4.2.3 Chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne rutenu(II) z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi

Drugą kategorię otrzymanych związków koordynacyjnych rutenu(II) stanowią związki z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi: 4-pirolidynopirydyną oraz 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ;  $\text{L}$  – ligand N-heterocykliczny), które uzyskano w postaci chlorkowych i pseudohalogenowych analogów. Struktury cząsteczkowe tych związków są zaprezentowane na rysunku 4.9.



**Rysunek 4.9.** Szereg chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z 4-pirolidynopirydyną oraz 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną. (Atomy wodoru za wyjątkiem  $H_{Ru}$  oraz cząsteczki rozpuszczalników pominięto dla lepszej klarowności rysunku. W przypadku kompleksów  $[RuH(N_3)(CO)(pirpy)(PPh_3)_2]$  oraz  $[RuHCl(CO)(nbpy)(PPh_3)_2]$  przedstawiono jedną cząsteczkę jednostki asymetrycznej)

Analogicznie jak to miało miejsce w przypadku *trans*-[Ru(H/Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N,X-donor)]<sup>0/+</sup>, związki *trans*-[RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-donor)] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) uzyskano w jednej z dwóch konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej. W pierwszym przypadku, charakterystycznym dla związków [RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] i [RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], najpierw przeprowadzono reakcję podstawienia liganda trifenylfosfinowego w cząsteczce [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ligandem N-heteroaromatycznym, a następnie reakcję wymiany liganda chlorkowego na ligand izocyjanianowy, bądź izotiocyjanianowy. W drugim przypadku, charakterystycznym dla pozostałych związków grupy, reakcja podstawienia trifenylfosfiny ligandem N-heteroaromatycznym zachodzi ze zmianą konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej prekursora, w skutek czego uzyskujemy związki, w których ligandy karbonylowe zajmują pozycję *trans* względem ligandów N-heteroaromatycznych. Oznacza to, że związki [RuH(X)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X= Cl, N<sub>3</sub>, NCS) mają taką samą konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej, a w przypadku [RuH(X)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X= Cl, NCO, NCS) można wyróżnić dwa izomery konfiguracyjne, co wynika z różnicy we właściwościach donorowo-akceptorowych ligandów 4-pirolidynopirydyny oraz 4-(4-nitrobenzylo)-pirydyny. [RuHCl(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] przyjmuje odmienną konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej niż związki pseudohalogenowe [RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz [RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. W grupie związków koordynacyjnych z 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną, różnice we właściwościach akceptorowych liganda chlorkowego, oraz ligandów pseudohalogenowych: izocyjanianowego i izotiocyjanianowego przekładają się na różną konfigurację płaszczyzny ekwatorialnej.

Zmiana konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej w stosunku do związków [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (gdzie X= Cl, N<sub>3</sub>, NCS, NCO) przejawia się w wydłużeniu wiązań Ru-X przy jednoczesnym skróceniu wiązań Ru-C. Wprowadzenie ligandów 4-pirolidynopirydyny lub 4-(4-nitrobenzylo)pirydyny powoduje też zmianę długości wiązania C≡O względem związków wyjściowych. Dla związków [RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz [RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zmiana długości wiązania Ru-X w porównaniu do wyjściowych jest minimalna. Długości wiązań Ru-X, Ru-C oraz C≡O w związkach koordynacyjnych *trans*-[RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-donor)] oraz [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>). zestawiałam w tabeli 4.3. (patrz również Materiały Dodatkowe).

**Tabela 4.3.** Wybrane długości wiązań w związkach koordynacyjnych *trans*-[RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-donor)] oraz [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Wiązanie	Związek		Związek wyjściowy
[Å]			
[RuHCl(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[RuHCl(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>
Ru-Cl	2,541(6)	2,5206(16), 2,5256(16), 2,5305(16)	2.499(1)
Ru-C	1,822(3)	1,790(8), 1,823(8), 1,811(7)	1.837(6)
C≡O	1,156	1,158(8), 1,140(8), 1,145(7)	1.141(6)
[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]			[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
Ru-N	2,221(2), 2,219(2)		2,124(3), 2,079(3)
Ru-C	1,826(3), 1,822(3)		1,885(4), 1,896(4)
C≡O	1,150(3), 1,155(3)		1,146(4), 1,127(4)
[RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	[RuH(NCS)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>b</sup>
Ru-N	2,177(2)	2,097(3)	2.098
Ru-C	1,815(3)	1,823(3)	1.829
C≡O	1,161(3)	1,138(4)	1.157(3)
[RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]			[RuH(NCO)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]
Ru-N	2,057(5)		2,099(3)
Ru-C	1,843(5)		1,834(4)
C≡O	1,178(6)		1,161(4)

<sup>a</sup> – dane wg referencji [43]

<sup>b</sup> – dane wg referencji [152]

Szczegółowa analiza geometrii wielościanu koordynacyjnego w tej grupie związków dostarcza zbliżonych wniosków, co w przypadku związków *trans*-[Ru(H/Cl)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N,X-donor)]<sup>0/+</sup>. Tak samo, jak w grupie związków z ligandami chelatującymi, w otrzymanych hydrydokarbonylowych związkach koordynacyjnych z jednokleszczowymi ligandami N-heteroaromatycznymi przyczyną odchyień od geometrii oktaedrycznej jest zawada steryczna spowodowana obecnością ligandów fosfinowych na osi aksjalnej oraz ligandów N-donorowych w płaszczyźnie ekwatorialnej. Kąty P-Ru-P mieszczą się w przedziale 168,23(2) – 178,08(6)°, stąd zakres procentowych odchyień kątów w tej grupie wynosi 1,06 – 6,54%. Odchylenia w geometrii płaszczyzny ekwatorialnej związane są natomiast z obecnością ligandów wodorkowych. Przykładowo w związkach koordynacyjnych [RuH(X)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>), dla analogów chlorkowych i azydowych kąty N-Ru-H wynoszą odpowiednio 82,0(9)° oraz 84,5(10)° (wartość średnia), a dla tiocyjanianowego [RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] największe odchylenie zaobserwowano dla kąta P(1)–Ru(1)–H(1), wynoszącego 83,7(9)°. Podobnie dla związków [RuH(X)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>) parametry geometryczne wskazują na większe odchylenia w zakresie kąta C(1)-Ru(1)-H(1) w przypadku związku [RuHCl(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (78,7(14)°, 84,4(12)°, 85(2)°) oraz P(2)–Ru(1)–H(1) dla związków [RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (84,9(9)°, 85,6(10)°). Wartości parametru  $\Sigma$  w grupie związków *trans*-[RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N-donor)] (gdzie X= Cl<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) mieszczą się w przedziale 25.64° – 54.50°. Dane dotyczące wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań warstwowych, charakterystycznych dla tej grupy związków zestawiałam w Materiałach Dodatkowych. Oddziaływania warstwowe, obserwowane pomiędzy grupami fenylowymi pochodzącymi od ligandów PPh<sub>3</sub> a centroidami pierścieni aromatycznych ligandów N-donorowych, stabilizują geometrię cząsteczek tych związków.

Wprowadzenie ligandów N-heterocyklicznych do strefy koordynacyjnej związku [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] przejawia się przesunięciem częstości pasm drgań rozciągających grupy CO. Drgania rozciągające Ru–H oraz CO dla wyjściowego [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mają maksima przy 2020 cm<sup>-1</sup> oraz 1922 cm<sup>-1</sup>. Zmiana położenia tych pasm w badanych związkach koordynacyjnych stanowi miarę oddziaływania ligandów w płaszczyźnie ekwatorialnej na ligandy wodorkowy i karbonylowy zachodzące poprzez jon centralny. Koordynacja ligandów N,X-donorowych i N-donorowych wpływa również na długość wiązania Ru-H w związkach hydrydokarbonylowych co przejawia się w przesunięciach sygnałów pochodzących od anionów H<sup>-</sup> widocznych na widmie <sup>1</sup>H NMR.

**Tabela 4.4. Charakterystyka częstości drgań  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\nu_{\text{Ru-H}}$  oraz  $\delta_{\text{H(Ru)}}$  zarejestrowanych dla widm IR oraz  $^1\text{H}$  NMR hydrydokarbonylowych związków koordynacyjnych.**

Związek	$\nu_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{Ru-H}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta_{\text{H(Ru)}}$ [ppm] ( $J$ [Hz])
[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1946	1911	-16,08 (t, $J = 16,8$ )
[RuH(CO)(MeimH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1973	1922	-10,36 (t, $J = 20,4$ )
[RuH(CO)(bimH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1932		-10.11 (t, $J = 20.0$ )
[RuH(CO)(quinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1939	2035	-14,05 (t, $J = 18,8$ )
[RuH(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1910	2012	-14,66 (t, $J = 19,0$ )
[RuH(CO)(chmequinolac)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1911	1963	-10,74 (t, $J = 19,1$ )
[RuH(CO)(dmequinolac)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1905	1951	-10,67 (t, $J = 19,2$ )
[RuH(CO)(mequinol)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1908	2042	-13,58 (t, $J = 19,4$ )
[RuH(CO)(mednquinol)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1950	2042	-13,97 (t, $J = 17,5$ )
[RuH(CO)(bzimpy <sup>-</sup> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1940		-13.65 (t, $J = 19.6$ )
[RuH(CO)(bzimpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl	1943	2040	-13,19 (t, $J = 19,5$ )
[RuHCl(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1915	2058	-4,45 (t, $J = 19,4$ )
[RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1944		-7.18 (dt, $J = 100.0$ ; 24.4)
[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1939		-7.17 (dt, $J = 104.4$ ; 24.8)
[RuHCl(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1919	2017	-13,50 (t, $J = 19,6$ )
[RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1928	1971	-7,11 (dt, $J = 103,6$ ; 24,5)
[RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1925	2006	-7,18 (dt, $J = 100,0$ ; 24,4)

Zakres występowania sygnałów tripletowych waha się od -4,44 ppm do -16,08 ppm w zależności od właściwości ligandów i konfiguracji płaszczyzny ekwatorialnej. W Tabeli 4.4. przedstawiono zakres częstości drgań  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\nu_{\text{Ru-H}}$  zarejestrowanych dla badanych hydrydokarbonylowych związków koordynacyjnych rutenu(II) wraz z wartościami przesunięcia chemicznego  $\delta_{\text{H(Ru)}}$ .

### 4.3 Struktura elektronowa

Określenie struktury elektronowej związków koordynacyjnych jest pomocne przy interpretacji widm elektronowych absorpcyjnych i emisyjnych, i umożliwia wnioskowanie na temat korelacji pomiędzy strukturą cząsteczkową a właściwościami luminescencyjnymi. Obliczenia kwantowo-mechaniczne w teorii funkcjonałów gęstości (DFT – *Density Functional Theory*) oraz teorii funkcjonałów gęstości zależnych od czasu (TD-DFT – *Time-Dependent Density Functional Theory*) oparto na funkcjonale hybrydowym B3LYP oraz bazie funkcyjnej DZVP dla atomu rutenu. Dla pozostałych pierwiastków zastosowano bazy 6-31g++ (fosfor, tlen, siarka, azot, węgiel) oraz 6-31g (wodór). Pierwszym etapem była optymalizacja geometrii cząsteczki w fazie gazowej. Zoptymalizowana geometria cząsteczek wykazuje dużą zgodność z wartościami eksperymentalnymi. Wybrane obliczone długości wiązań i kąty są zestawione w Materiałach Dodatkowych. Zgodność danych eksperymentalnych i obliczonych jest potwierdzeniem właściwego doboru metody teoretycznej (odpowiednio dobrany funkcjonał i bazy). Strukturę elektronową przedstawiono w postaci diagramów gęstości stanów (DOS – *Density of State*), zamieszczonych w Materiałach Dodatkowych.

Analiza diagramów gęstości stanów pozwala na zgrupowanie badanych związków ze względu na ich struktury elektronowe. Pod względem struktury elektronowej w zakresie najwyższych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO – *The Highest Occupied Molecular Orbital*) występują dwie grupy:

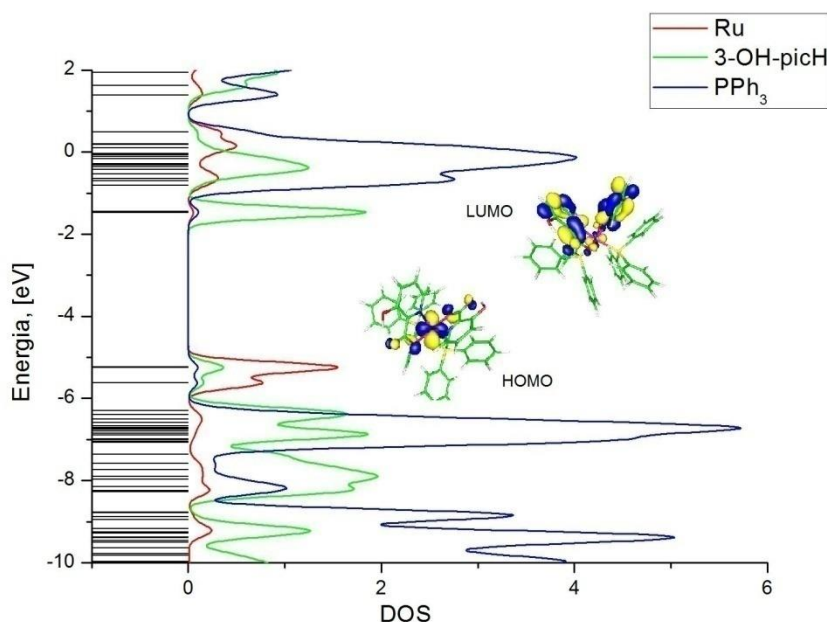
- struktury, w których HOMO są zlokalizowane na orbitalach  $d$  metalu,
- struktury, w których HOMO są zlokalizowane po części na orbitalach  $d$  metalu oraz orbitalach ligandów.

Natomiast w zakresie najniższych niezajętych orbitali cząsteczkowych (LUMO – *The Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) zmiana powodowana przez ligandy N,(O)–donorowe pozwala na wydzielenie trzech grup, w których:

- LUMO są zlokalizowane na orbitalach  $\pi^*$  ligandów N–heterocyklicznych,
- LUMO są zlokalizowane na orbitalach  $\pi^*$  ligandów fosfinowych,

- w zakresie LUMO obserwujemy częściowy udział orbitali  $\pi^*$  ligandów N–heterocyklicznych oraz orbitali  $\pi^*$  ligandów trifenylfosfinowych

Związki, w których LUMO są zlokalizowane na ligandach N–heterocyklicznych, a HOMO na orbitalach  $d$  metalu można uznać za pretendujące do takich, w których obserwuje się występowanie stanów wzbudzonych *MLCT*, co jest istotne w kontekście badań nad właściwościami luminescencyjnymi związków koordynacyjnych rutenu(II). Badane związki koordynacyjne rutenu(II) z ligandami N,O- i N,N-donorowymi charakteryzują się takimi właśnie strukturami elektronowymi. Przykładowy diagram gęstości stanów wraz z konturami HOMO i LUMO dla *cis*-[Ru(3-OH-picH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zaprezentowano na rys 4.10. Można zauważyć dominujący udział orbitali  $d$  jonu centralnego w tworzeniu HOMO oraz zlokalizowanie LUMO w głównej mierze na orbitalach  $\pi^*$  kwasu 3-hydroksypikolinowego.



**Rys 4.10. Diagram gęstości stanów dla *cis*-[Ru(3-OH-picH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].**

Na podstawie powyższego przykładu, można zauważyć, że wpływ ligandów na najwyższy zajęty orbital cząsteczkowy oraz oddziaływanie orbitali  $\pi^*$  ligandów trifenylfosfinowych lub orbitali  $d_z^2$  i  $d_{x^2-y^2}$  rutenu(II), biorących udział w tworzeniu niższych orbitali antywiązących, nie mogą być pominięte i należy je szczegółowo rozpatrzyć. Analiza struktury elektronowej na podstawie gęstości stanów umożliwia określenie wkładu poszczególnych fragmentów cząsteczki związku koordynacyjnego (ligandy, atom centralny) do konkretnych poziomów energetycznych. Skład HOMO i LUMO związków koordynacyjnych z ligandami dwukleszczowymi jest przedstawiony w Tabeli 4.5.



Tabela 4.5. Charakterystyka HOMO i LUMO w związkach koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N,O- i N,N-donorowymi.

Związek	HOMO							LUMO						
	Energia [eV]	Skład procentowy [%]						Energia [eV]	Skład procentowy [%]					
		Ru	Cl	L*	PPh <sub>3</sub>	H	CO		Ru	Cl	L*	PPh <sub>3</sub>	H	CO
[RuH(CO)(MeimH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,31	66	–	11	23	0	0	-0,74	19	–	2	78	0	1
[RuH(CO)(bimH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,34	61	–	14	25	0	0	-1,09	1	–	95	4	0	0
[RuH(CO)(6–OHpicH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,30	60	–	12	28	0	0	-1,23	2	–	95	3	0	0
<i>cis</i> -[Ru(3–OHpicH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,23	77	–	19	5	–	–	-1,47	5	–	90	5	–	–
<i>cis</i> -[Ru(bimH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,00	76	–	20	4	–	–	-1,13	1	–	97	2	–	–
[RuH(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,38	57	–	14	30	0	0	-1,69	2	–	96	2	0	0
[RuCl(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,21	53	32	10	4	–	0	-1,94	1	0	96	2	–	1
<i>cis</i> -[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,82	74	–	23	3	–	–	-2,03	1	–	98	1	–	–
<i>trans</i> -[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,74	74	–	23	3	–	–	-1,81	0	–	99	1	–	–
[RuH(CO)(quinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,43	58	–	11	30	0	0	-1,78	1	–	98	1	0	0
<i>cis</i> -[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,89	73	–	23	4	–	–	-1,90	3	–	95	2	–	–
<i>trans</i> -[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,83	71	–	24	4	–	–	-1,83	0	–	97	3	–	–
[RuH(CO)(chmequinolac)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,19	11	–	80	7	0	1	-1,70	2	–	95	3	0	0
[RuH(CO)(dmequinolac)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,91	9	–	83	6	0	2	-1,47	3	–	95	2	0	0
[RuH(CO)(mequinol)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,32	11	–	85	4	0	0	-1,04	1	–	95	2	0	2
[RuH(CO)(mednquinol)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-5,54	34	–	58	8	0	0	-2,19	2	–	96	1	0	1
[RuH(CO)(bzimpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> **	-7,94	53	–	8	39	0	0	-4,54	1	–	97	1	0	1
[RuH(CO)(bzimpy <sup>–</sup> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-4,84	12	–	81	5	0	2	-1,45	1	–	98	0	0	1

\*ligand N-heteroaromatyczny, \*\* obliczenia wykonane dla kationu koordynacyjnego

Udział ligandów heterocyklicznych w HOMO jest zróżnicowany, jak pokazują dane zawarte w tabeli 4.5. W przypadku związków koordynacyjnych z karboksylowymi ligandami N,O-donorowymi udział tych ligandów waha się w przedziale 10–24%. W związkach koordynacyjnych z pochodnymi 8-hydroksychinoliny wpływ tych ligandów na HOMO wzrasta do 58-85%. W związkach z 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pirydyną natomiast możemy zaobserwować spadek udziału orbitali liganda w HOMO w kationie koordynacyjnym  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]^+$  w stosunku do obojętnego  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]$ , w którym gęstość elektronowa HOMO jest zlokalizowana w dużej mierze na anionowym, zdeprotonowanym ligandzie. Wyniki obliczeń DFT zaprezentowanych w Tabeli 4.5. dla związku  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$  odnoszą się do kationu i mają na celu porównanie różnic wyłącznie w obrębie sfery koordynacyjnej  $[\text{RuX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]^{0/+}$ , gdzie  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ . Ponadto w przypadku chlorkowego związku koordynacyjnego  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$  widać zwiększenie udziału liganda chlorkowego kosztem orbitali  $d$  jonu centralnego. Opierając się na danych z Tabeli 4.5. łatwo zaobserwować, że w karbonylowych związkach otrzymanych z  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ , udział trifenylofosfiny w tworzeniu HOMO jest większy niż w związkach opartych na  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Orbitale LUMO związków z ligandami N,X-donorowymi (gdzie  $\text{X} = \text{N}, \text{O}$ ) są zdominowane przez orbitale  $\pi^*$  N,X-donorów. Wyjątek (wśród badanych) stanowi  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeimH})(\text{PPh}_3)_2]$ , w którym występuje 78% udział antywiązących orbitali trifenylofosfiny w tworzeniu tego orbitalu. Wartości energii orbitali LUMO mieszczą się w zakresie od  $-4,54 \text{ eV}$  do  $-0,74 \text{ eV}$ , a wartości energii orbitali HOMO w zakresie od  $-7,94 \text{ eV}$  do  $-4,32 \text{ eV}$ .

W chlorkowych i pseudohalogenowych związkach koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-donorowymi oraz pseudohalogenowych pochodnych wyjściowych  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  i  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  energia HOMO zmienia się w zależności od rodzaju liganda anionowego ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), co odzwierciedla różnice we właściwościach donorowo-akceptorowych tych ligandów. W Tabeli 4.6. przedstawiono charakterystykę HOMO i LUMO w związkach zawierających ligandy chlorkowe, bądź pseudohalogenowe.

Tabela nr 4.6. Charakterystyka orbitali HOMO i LUMO w chlorkowych i pseudohalogenowych związkach koordynacyjnych z ligandami N-donorowymi oraz pseudohalogenowych pochodnych wyjściowych  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  i  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .

Związek	HOMO							LUMO						
	Energia [eV]	Skład procentowy [%]						Energia [eV]	Skład procentowy [%]					
		Ru	X*	L**	PPh <sub>3</sub>	H	CO		Ru	X*	L**	PPh <sub>3</sub>	H	CO
$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-4,91	54	36	0	10	0	0	-0,63	15	0	3	81	1	0
$[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-4,35	17	79	0	2	0	2	-0,69	16	1	2	80	1	0
$[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-4,37	14	83	0	3	0	0	-0,79	17	0	2	80	1	0
$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-5,19	49	42	0	9	0	0	-2,58	0	0	99	1	0	0
$[\text{RuH}(\text{NCO})(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-5,25	26	58	1	10	0	4	-2,54	0	0	100	0	0	0
$[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$	-4,98	13	82	1	0	0	4	-2,56	0	0	100	0	0	0
$[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-4,69	14	73	0	10	0	3	-0,88	13	0	–	84	2	1
$[\text{RuH}(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-5,16	29	51	0	12	2	5	-0,89	18	1	–	79	2	0
$[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$	-5,25	13	78	0	5	0	3	-0,90	19	2	1	77	1	0
$[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$	-5,78	8	87	0	2	0	2	-1,11	20	1	0	76	1	1
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$	-5,02	25	69	3	4	–	–	-1,05	21	3	1	75	–	–
$[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$	-5,39	23	72	3	2	–	–	-1,25	23	2	2	74	–	–

\* X – Cl, N<sub>3</sub>, NCO, NCS, \*\* L – ligand N-heterocykliczny lub acetonitryl

Porównując procentowy udział ligandów pseudohalogenowych w orbitalach HOMO można dostrzec, że dla liganda izocyjanianowego (51-58%) jest on mniejszy niż w przypadku ligandów azydkowych (63-79%) lub rodankowych (72-87%). Dla związków  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$ );  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCS}$ ) oraz  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{N}_3, \text{NCS}$ ) orbitale LUMO są zlokalizowane na ligandach trifenylofosfinowych. Natomiast w związkach  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$  lub  $\text{NCS}$ ) orbitale LUMO są zdominowane przez antywiążące orbitale 4-(4-nitrobenzylo)pirydyny.

#### **4.4 Widma elektronowe i właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)**

##### **4.4.1 Absorpcyjne widma elektronowe**

Absorpcyjne widma elektronowe związków koordynacyjnych zostały zarejestrowane w alkoholowych bądź acetonitrylowych roztworach zależnie od rozpuszczalności związków. Eksperymentalne długości fali maksimów absorpcyjnych przejść elektronowych charakterystyczne dla poszczególnych związków koordynacyjnych są zestawione w części doświadczalnej niniejszej pracy. Charakter przejść elektronowych został wyznaczony przy użyciu metod kwantowo-mechanicznych, wykorzystujących teorię funkcjonałów gęstości zależnych od czasów (TD-DFT). W obliczeniach wykorzystano model PCM (*Polarizable Continuum Model*), celem uwzględnienia wpływu rozpuszczalnika.

Cechą wspólną dla związków koordynacyjnych rutenu(II) zawierających ligandy heteroaromatyczne i pseudohalogenowe jest występowanie na absorpcyjnych widmach elektronowych pasm charakterystycznych dla przejść  $d \rightarrow d$ , pasm związanych z przeniesieniem ładunku: od metalu do liganda (*MLCT*), pomiędzy ligandami (*LLCT*) oraz wewnątrz ligandów (*ILCT*). Obecność ligandów trifenylofosfinowych i skoordynowanych ligandów heteroaromatycznych w cząsteczkach związków otrzymanych w oparciu o prekursory  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  decyduje o podobieństwie absorpcyjnych widm elektronowych w zakresie 300 – 200 nm. Obszar ten zdominowany jest przez przejścia *ILCT* i na ogół obserwuje się w tym zakresie energii dwa pasma. Pierwsze z nich to dobrze wykształcone pasmo z maksimum około 210 nm, które jest typowym przejściem  $\pi \rightarrow \pi^*$  wewnątrz cząsteczek ligandów zawierających pierścienie aromatyczne (ligandy fosfinowe, ligandy N-heteroaromatyczne). Natomiast w zakresie 290 – 250 nm obserwuje się pasmo o mniejszej intensywności związane również z przejściami wewnątrz ligandów aromatycznych albo pomiędzy ligandami w sferze koordynacji. Jednakże w tym

zakresie energii odgrywają również rolę przejścia związane z przeniesieniem ładunku od metalu do ligandów.

Bardziej interesujący z punktu widzenia luminescencji jest zakres 400–300 nm. Pasma w tym zakresie scharakteryzowano jako przejścia *MLCT* lub *MLLCT*. W kontekście właściwości luminescencyjnych badanych związków rutenu(II) pasma absorpcji związane z przejściami *MLCT* oraz *MLLCT* w zakresie bliskiego nadfioletu mogą skutkować emisją w zakresie barwy niebieskiej. W tej grupie przejść elektronowych należy rozróżnić przejścia związane z przeniesieniem gęstości elektronowej do liganda N-heteroaromatycznego, od tych, w których rolę akceptora odgrywają orbitale  $\pi^*$  ligandów trifenylfosfinowych. W związkach koordynacyjnych o wzorach ogólnych  $[\text{RuX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  zawierających dwukleszczowe ligandy N-heterocykliczne (L) przejścia elektronowe w tym zakresie (400 – 300 nm) są zdominowane procesami przeniesieniem gęstości elektronowej od metalu do liganda ( $d \rightarrow \pi^*_\text{L}$ ), które są zmieszane z procesami przeniesienia gęstości elektronowej pomiędzy i wewnątrz ligandów ( $\pi_\text{L} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ ,  $\pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_\text{L}$ ,  $\pi_\text{L} \rightarrow \pi^*_\text{L}$ ). Natomiast w grupie pseudohalogenowych związków koordynacyjnych o wzorach ogólnych  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$ );  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{RuX}_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCS}$ ) oraz  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{NCS}$ , L = jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny) konieczne jest uwzględnienie wpływu ligandów pseudohalogenowych na najwyższe zajęte orbitale wiążące, który zmienia charakter przejścia od *MLCT* do *MLLCT*, a nawet *LLCT*.

Natomiast w obszarze widzialnym widma elektromagnetycznego na ogół w związkach koordynacyjnych zawierających ligandy N-heterocykliczne pojawiają się słabe pasma, które można scharakteryzować, jako pasma przejść  $d \rightarrow d$  z dużym udziałem przejść *MLCT*. Wybrane eksperymentalne i obliczone energie przejść elektronowych (w zakresie powyżej 300 nm) wraz z obliczoną siłą oscylatora ( $f$ ) i charakterem przejść zestawiałam w tabeli 4.7.

**Tabela nr 4.7. Wybrane obliczone i eksperymentalne energie przejść elektronowych wraz z charakterystyką przejścia dla fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)**

$\lambda_{\text{calc}}$ [nm]	$f$	Przejście	Charakter	$\lambda_{\text{exp}}$ [nm]
<b>[RuH(N<sub>3</sub>)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (1)</b>				
336,6	0,0346	H-2 → LUMO (44 %), H-1 → LUMO (14 %), HOMO → L+1 (10 %)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $\pi_{\text{N}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	342
<b>[RuH(NCO)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2)</b>				
331,6	0,0012	H-2 → LUMO (73 %)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	327
<b>[RuH(N<sub>3</sub>)(MeCN)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3)</b>				
335,2	0,0476	H-2 → LUMO (73 %)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	330
308,0	0,0104	HOMO → L+2 (50%), HOMO → L+3 (40%)	$\pi_{\text{N}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
296,6	0,0094	HOMO → L+4 (87%)	$\pi_{\text{N}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
<b>[RuH(NCS)(MeCN)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] · CH<sub>3</sub>OH (4)</b>				
335,5	0,1063	H-2 → LUMO (40%), HOMO → LUMO (36%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	330
319,3	0,0055	H-2 → LUMO (27%), HOMO → LUMO (45%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
291,4	0,0076	H-1 → L+1 (20%), H-1 → L+2 (28%), HOMO → L+1 (10%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
<b>[Ru(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5)</b>				
308,1	0,108	H-3 → LUMO (41%)	$\pi_{\text{N}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
279,3	0,0114	H-4 → LUMO (92%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $\pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	272
<b>[Ru(NCS)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6)</b>				
393,0	0,0023	H-1 → LUMO (72%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	427
375,7	0,0042	HOMO → L+8 (48%), HOMO → L+9 (26%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow d$	371
307,2	0,0015	HOMO → L+3 (93%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$ , $d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	340

298,3	0,0017	H-1→L+2 (77%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}, d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
[RuH(CO)(MeImH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH ( <b>7</b> )				
354,5	0,0835	HOMO→LUMO (81%)	$\pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{MeImH}}; d \rightarrow \pi^*_{\text{MeImH}}$	360
266,2	0,0666	H-3→LUMO (16%), HOMO→L+7 (64%)	$\pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{MeImH}}; d \rightarrow \pi^*_{\text{MeImH}}$	268
[RuH(CO)(BImH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> )				
341,8	0,0237	HOMO→LUMO (97%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{BImH}}$	340
288,1	0,0116	H-2→LUMO (43%), HOMO→L+3 (47%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{BImH}}$	291
[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> )				
350,3	0,1404	HOMO→L+1 (80%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}, d \rightarrow d$	325
306,1	0,0431	H-2→L+1 (23%), HOMO→L+2 (45%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
<i>cis</i> -[Ru(3-OHpicH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )				
359,7	0,0837	H-2→LUMO (59%), H-1→L+2 (14%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{OHpicH}}$	371
304,2	0,0013	HOMO→L+6 (92%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{OHpicH}}$	305
<i>cis</i> -[Ru(BImH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH·H <sub>2</sub> O ( <b>11</b> )				
451,8	0,0006	H-1→L+3 (27%), H-1→L+5 (18%), H-1→L+10 (14%), H-1→L+12 (19%)	$d \rightarrow d; d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	444
362,5	0,0359	H-2→LUMO (84%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{BImH}}$	332
301,8	0,0125	H-2→L+2 (37%), H-2→L+4 (61%)	$d \rightarrow d; d \rightarrow \pi^*_{\text{BImH}}$	305
[RuH(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> )				
401,3	0,102	HOMO→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	403
348,9	0,1262	HOMO→L+1 (80%)	$d \rightarrow d; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
320,1	0,0324	H-3→LUMO (84%)	$\pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	329
264,8	0,1006	HOMO→L+8 (51%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	274

[RuH(CO)(quinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>I3</b> )				
400,9	0,0442	HOMO→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}; \pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	400
350,8	0,1265	HOMO→L+1 (78%)	$d \rightarrow d; \pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	
316,2	0,0149	H-3→LUMO (94%)	$\pi_{\text{quinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	331
[RuCl(CO)(isoquinH)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2CH <sub>3</sub> OH ( <b>I4</b> )				
426,9	0,0066	HOMO→LUMO (99%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	397
387,4	0,0	H-1→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	
cis-[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O ( <b>I5</b> )				
435,3	0,1270	H-2→L+1 (93%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	430
377,6	0,0009	H-2→L+4 (10%), H-2→L+6 (28%), H-2→L+19 (19%), HOMO→L+6 (11%)	$d \rightarrow d; d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	380
332,3	0,0183	H-4→LUMO (60%), H-2→L+2 (27%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	325
trans-[Ru(isoquinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO ( <b>I6</b> )				
554,5	0,0008	H-1→LUMO (24%), HOMO→LUMO (75%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	570
448,0	0,2698	H-2→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}$	485
316,5	0,2052	H-5→LUMO (42%), H-2→L+3 (52%)	$\pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{isoquinH}}; \pi_{\text{isoquinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	317
cis-[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>3</sub> OH·0.5H <sub>2</sub> O ( <b>I7</b> )				
427,4	0,0911	H-2→LUMO (94%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	457
409,1	0,0245	H-2→L+1 (72%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	400
352,3	0,0024	HOMO→L+2 (97%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}; \pi_{\text{quinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	350
trans-[Ru(quinH) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <b>I8</b> )				
530,7	0,0111	HOMO→LUMO (89%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}; \pi_{\text{quinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	641
447,0	0,1565	H-2→LUMO (97%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}; \pi_{\text{quinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	425



302,6	0,0006	H-6→LUMO (80%)	$\pi_{\text{quinH}} \rightarrow \pi^*_{\text{quinH}}$	302
[RuH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (chmequinolac)] ( <b>19</b> )				
408.12	0.1207	HOMO→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{chmequinolac}};$ $\pi_{\text{chmequinolac}} \rightarrow \pi^*_{\text{chmequinolac}}$	408
329.33	0.0039	H-2→LUMO (84%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{chmequinolac}}$	329
[RuH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dmequinolac)] ( <b>20</b> )				
409.59	0.1021	HOMO→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{dmequinolac}}; \pi_{\text{dmequinolac}} \rightarrow \pi^*_{\text{dmequinolac}}$	406
342.17	0.0923	HOMO→L+1 (70%), HOMO→L+2 (17%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}; \pi_{\text{dmequinolac}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}; d \rightarrow d$	336
[RuH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mequinol)]·MeOH ( <b>21</b> )				
445,98	0,0542	HOMO→LUMO (98%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{mequinol}}; \pi_{\text{mequinol}} \rightarrow \pi^*_{\text{mequinol}}$	
413,82	0,0300	HOMO→L+1 (90%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}; \pi_{\text{mequinol}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	425
344,70	0,0065	HOMO→L+5 (95%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}; \pi_{\text{mequinol}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}$	345
[RuH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (mednquinol)] ( <b>22</b> )				
423,06	0,0719	HOMO→LUMO (34%), HOMO→L+1 (64%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{mednquinol}}; \pi_{\text{mednquinol}} \rightarrow \pi^*_{\text{mednquinol}}$	423
336,59	0,0687	HOMO→L+2 (84%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{mednquinol}}; \pi_{\text{mednquinol}} \rightarrow \pi^*_{\text{mednquinol}}$	331
[RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (nbpy)] ( <b>23</b> )				
375,4	0,0043	H-2→LUMO (99%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}; \pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}$	
360,2	0,0280	HOMO→L+2 (69%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}$	
331,8	0,0054	H-3→LUMO (91%)	$d \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}$	330.4
[RuH(NCO)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (nbpy)] ( <b>24</b> )				
344,6	0,1454	HOMO→L+2 (47%)	$\pi_{\text{NCO}} \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}; d \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}$	
338,6	0,0041	H-3→LUMO (95%)	$\pi_{\text{PPh}_3} \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}; d \rightarrow \pi^*_{\text{nbpy}}$	337
[RuH(NCS)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (nbpy)] ( <b>25</b> )				

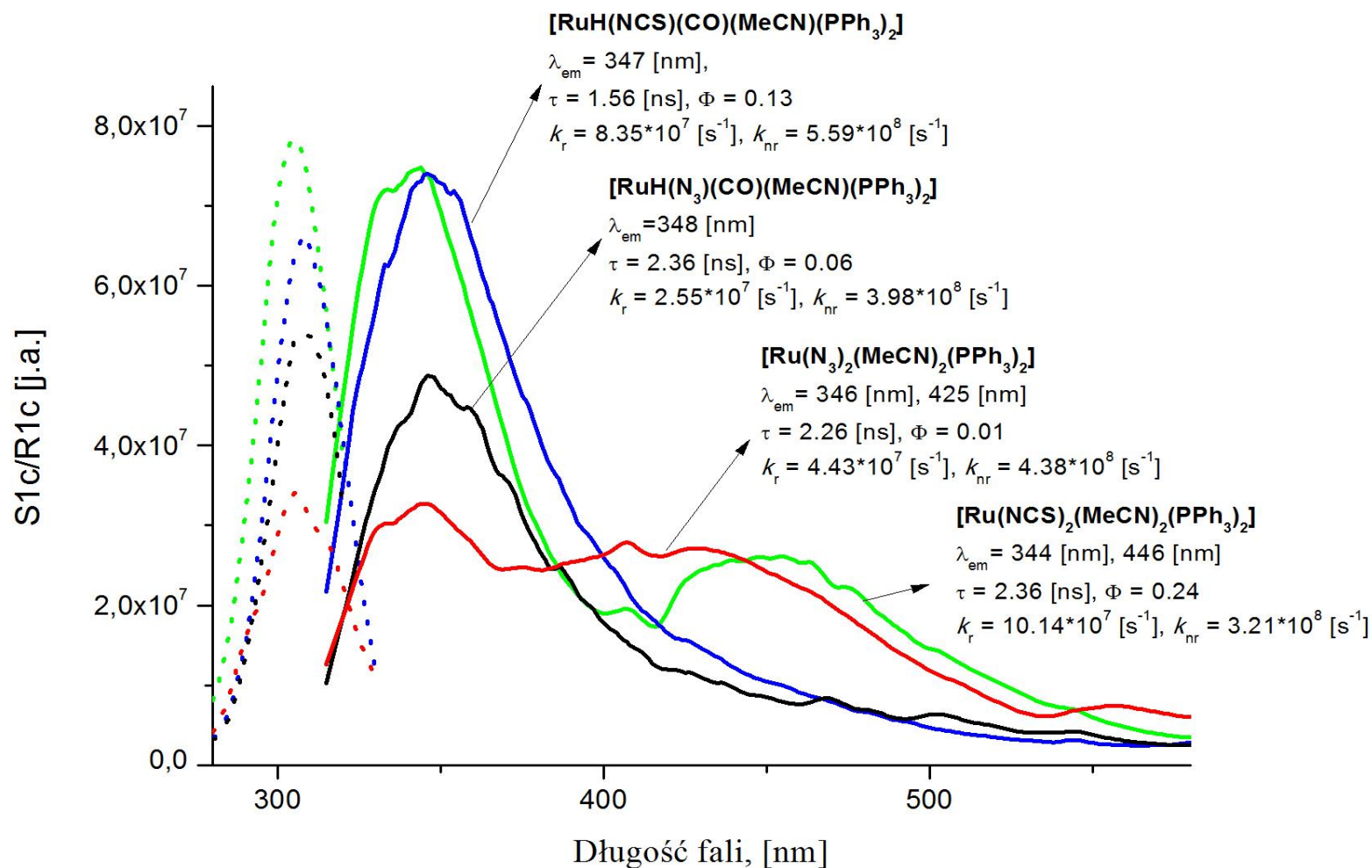
324,1	0,0023	HOMO→L+2 (65%)	$d \rightarrow \pi_{\text{nbpy}}^*$ ; $\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi_{\text{nbpy}}^*$	327
320,1	0,0218	H-2→L+2 (14%), H-1→L+1 (13%), H-1→L+2 (51%)	$d \rightarrow \pi_{\text{nbpy}}^*$ ; $\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi_{\text{nbpy}}^*$	
[RuHCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pirpy)] ( <b>26</b> )				
344,0	0,0243	HOMO→LUMO (54%), HOMO→L+1 (14%)	$d \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $d \rightarrow d$	341
319,1	0,0310	H-2→LUMO (31%), H-1→LUMO (33%)	$d \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $\pi_{\text{pirpy}} \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $d \rightarrow d$	
[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pirpy)] ( <b>27</b> )				
343,7	0,0157	H-1→LUMO (22%), HOMO→LUMO (13%), HOMO→L+1 (25%), HOMO→L+3 (10%)	$d_{\text{Ru}}/\pi_{\text{N3}} \rightarrow d_{\text{Ru}}/\pi_{\text{PPh3}}^*/\pi_{\text{pirpy}}^*$	339
332,4	0,0011	HOMO→L+2 (87%)	$d \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $\pi_{\text{N3}} \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$	
[RuH(NCS)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pirpy)] ( <b>28</b> )				
356,6	0,0448	HOMO→LUMO (76%)	$d \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$ ; $d \rightarrow d$	
321,3	0,0085	H-1→LUMO (78%)	$\pi_{\text{NCS}} \rightarrow \pi_{\text{PPh3}}^*$	329
[RuH(CO)(bzimpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl·CH <sub>3</sub> OH ( <b>29</b> )				
380,4	0,0495	H-1→LUMO (77%)	$d \rightarrow \pi_{\text{bzimpy}}^*$ ; $\pi_{\text{bzimpy}} \rightarrow \pi_{\text{bzimpy}}^*$	374
334,5	0,0274	H-1→L+1 (55%)	$d \rightarrow \pi_{\text{bzimpy}}^*$ ; $\pi_{\text{bzimpy}} \rightarrow \pi_{\text{bzimpy}}^*$	332
[RuH(CO)(bzimpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>30</b> )				
341,3	0,2679	H-3→LUMO (12%); H-2→LUMO (12%); H-2→L+1 (21%)	$d_{\text{Ru}}/\pi_{\text{bzimpy}/\text{CO}} \rightarrow \pi_{\text{bzimpy}}^*$	340

#### 4.4.2 Emisyjne widma elektronowe – właściwości luminescencyjne

Właściwości luminescencyjne fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II) badano wykorzystując zarówno technikę pomiarów stacjonarnych (widma ekscytacji i emisji, wydajność kwantowa luminescencji), jak również technikę pomiarów czasowo-zależnych (procesy zaniku luminescencji). W tym drugim przypadku wykorzystano wielokanałową metodę czasowo-skorelowanego zliczania pojedynczego fotonu (*TCSPC – Time Correlated Single Photon Counting*). Widma ekscytacji i emisji rejestrowano w temperaturze pokojowej w warunkach aerobowych. W przypadku związków  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{MeCN})(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuX}_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ) oraz  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{L}$  = pochodna 8-hydroksychinoliny), a także  $[\text{RuH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz *cis*- $[\text{Ru}(3\text{-OHpicH})_2(\text{PPh}_3)_2]$  badania rozszerzono o pomiary widm w temperaturze ciekłego azotu, celem określenia wpływu stanów wzbudzonych zlokalizowanych na jonie metalu (*MC*) na właściwości luminescencyjne. Połączenie technik stacjonarnego i czasowo-zależnego pomiaru elektronowych widm emisji w oparciu o wyznaczoną strukturę elektronową pozwala na określenie charakteru stanów wzbudzonych.

##### 4.4.2.1 Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCO}^-$ ), $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oraz $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ (gdzie $\text{X} = \text{N}_3^-$ , $\text{NCS}^-$ )

Omówienie właściwości luminescencyjnych rozpoczne od przedyskutowania prostych, pseudohalogenowych pochodnych prekursorów  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ . Pod względem uzyskanych właściwości luminescencyjnych interesujące są związki koordynacyjne o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ). Właściwości spektroskopowe tych związków zestawiono w tabeli 4.8. Widma fotoluminescencyjne (PL) związków koordynacyjnych mierzono w roztworach metanolowych ( $c=3,0 \cdot 10^{-4}$  mol/L) w temperaturze pokojowej oraz w mieszaninie metanol: etanol (1:4) w temperaturze 77K. Na rysunku 4.11. przedstawiono porównanie widm ekscytacji i emisji związków w temperaturze ciekłego azotu. Dane dla temperatury pokojowej zamieszczone są w tabeli 4.8.



**Rys 4.11. Widma ekscytacji i emisji [RuHX(CO)(MeCN)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz [Ru(X)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X = N<sub>3</sub> lub NCS) w roztworach metanolowo-etanolowych (1:4) w temperaturze 77K.**

**Tabela 4.8. Właściwości spektroskopowe [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] oraz [Ru(X)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>] (gdzie X = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>).**

Związek	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]		$\lambda_{\text{em}}$ [nm]		$\tau^c$ [ns]	$\Phi_{\text{em}}$	$E_g^{\text{opt},d}$ [eV]
	77K <sup>b</sup>	298K <sup>a</sup>	77K <sup>b</sup>	298K <sup>a</sup>			
[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)]	308	337, 296	348	376	0,63 (6,1%), 1,62 (81,0%), 7,81 (12,9%)	0,06	3,57
[RuH(NCS)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN)]	308	317, 295	347	350	1,56 (100%),	0,13	3,58
[Ru(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	305	289	346, 425	359	1,29 (82,1%), 6,69 (17,9%)	0,01	3,59
[Ru(NCS) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]	306	294	344, 446	438	1,44 (87,3%), 8,74 (12,6%)	0,24	3,61

*a. 298K; MeOH*

*b. 77K; MeOH:EtOH (1:4)*

*c. stałe zaniku uzyskano metodą TSCPS z optycznie rozcieńczonych roztworów metanolowych związków (O.D. < 0.1) w temperaturze pokojowej dla długości fali ekscytacji 310nm. Dane w nawiasie: procentowy udział w procesie zaniku luminescencji uzyskany przez multi-eksponencjalne dopasowanie zmierzonych krzywych zaniku.*

*d. otrzymano z maksimum emisji w temperaturze 77K  $E_g^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{em}}$*

W temperaturze ciekłego azotu, energie wzbudzenia przypadają na zakres 305 - 308 nm. Natomiast w temperaturze pokojowej, długości fali ekscytacji wynoszą odpowiednio 337 nm, 296 nm ( $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ), 317 nm, 295 nm ( $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ), 289 nm ( $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ ), 294 nm ( $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$ ). Pasma wzbudzenia w tym zakresie energii odpowiadają przejściom  $\pi_{\text{L}}/d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}/d_{\text{Ru}}$ , w które zaangażowane są orbitale HOMO-2 ÷ HOMO oraz LUMO ÷ LUMO+4 (tabela 4.7.). Stąd, możliwy stan wzbudzony może być opisany jako *LLCT/MLCT*, ale należy również uwzględnić udział stanów *MC*. Sytuacja taka sugeruje złożoność procesu relaksacji, w który zaangażowana jest większa liczba stanów wzbudzonych o zbliżonych wartościach energii.

Porównując wartości maksimów emisji  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) w temperaturze 77K oraz w temperaturze pokojowej, można zauważyć, że pasma z maksimum około 350 nm są wspólne dla obu temperatur. Wyjątkiem jest  $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , który w temperaturze pokojowej wykazuje wyłącznie pasmo emisji o maksimum przy długości fali 438 nm przesunięte do 446 nm w 77 K. Ponadto, dla azydkowych związków  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie energii maksimów pasm emisji ( $\lambda_{\text{em}} = 376 \text{ nm}$ ,  $359 \text{ nm}$ ) w temperaturze pokojowej w stosunku do pasm obserwowanych w temperaturze ciekłego azotu. Z kolei w przypadku tiocyjanianowego związku  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ , przesunięcie pomiędzy  $\lambda_{\text{em}}$  w 77K a 298K jest niewielkie. Ze względu na charakter wyższych zajętych orbitali cząsteczkowych, przesunięcie to może wynikać z mieszania się stanów wzbudzonych *LLCT* ze stanami wzbudzonymi *MLCT*, które zachodzi łatwiej w temperaturze pokojowej. Udział orbitali  $d_{\text{Ru}}$  w strukturach elektronowych  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  jest większy niż w przypadku  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  (patrz tabela 4.6.), stąd wielkość przesunięcia maksimów emisji w różnych temperaturach jest większa w ich przypadku. Występowanie pasm emisji powyżej 400 nm jest charakterystyczne dla związków  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) i również wynika z większego udziału orbitali  $d$  rutenu w tworzeniu orbitali HOMO, a co za tym idzie większego zaangażowania stanów wzbudzonych *MLCT* w procesy emisji.

Wartości wydajności kwantowej rzędu 0,01– 0,24 w temperaturze pokojowej, charakterystyczne dla tych związków koordynacyjnych, wzrastają w szeregu

$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2] < [\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})] < [\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})] < [\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{MeCN})_2(\text{PPh}_3)_2]$

wraz ze wzrostem udziału stanów wzbudzonych *LLCT* w proces emisji. Średnie czasy życia pomiędzy 1,56 ns a 2,36 ns uzyskano jako wynik dopasowania eksperymentalnych krzywych zaniku w temperaturze pokojowej, biorąc pod uwagę wyznaczone składowe oraz ich udział procentowy. Wartości czasów życia wskazują na istotną rolę dezaktywacji termicznej do stanów *MC*.

Związki koordynacyjne  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ) są nieemisyjne w całym zakresie wzbudzenia w temperaturze pokojowej. Brak luminescencji w temperaturze pokojowej można powiązać z dużą deformacją oktaedrycznego wielościanu koordynacyjnego na skutek zawady sterycznej spowodowanej obecnością trzech grup trifenylofosfinowych. Odchylenia kątów  $\text{P-Ru-P}$  od kąta  $180^\circ$  wynoszą odpowiednio 14,97% ( $[\text{RuH}(\text{NCO})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ) i 11,61% ( $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ), co stanowi wartość zdecydowanie wyższą niż w przypadku  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  (5,77%) oraz  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  (1,44%).

#### 4.4.2.2 Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N,X-donorowymi (gdzie X = N,O)

W badanych związkach z ligandami pochodnymi karboksylowymi pierścieni heterocyklicznych struktura elektronowa wskazuje na możliwość wystąpienia emisji związanej z przejściami *MLCT*. Związki o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  z kwasami karboksylowymi (L) w temperaturze pokojowej pod wpływem wzbudzenia w zakresie nadfioletu wykazują pasmo emisji obejmujące zakres 350 – 500 nm. Szczegółowe dane dotyczące właściwości luminescencyjnych w tej grupie związków zestawiono w Tabeli 4.9. W tabeli nie uwzględniono związków nieemisyjnych w całym zakresie wzbudzenia.

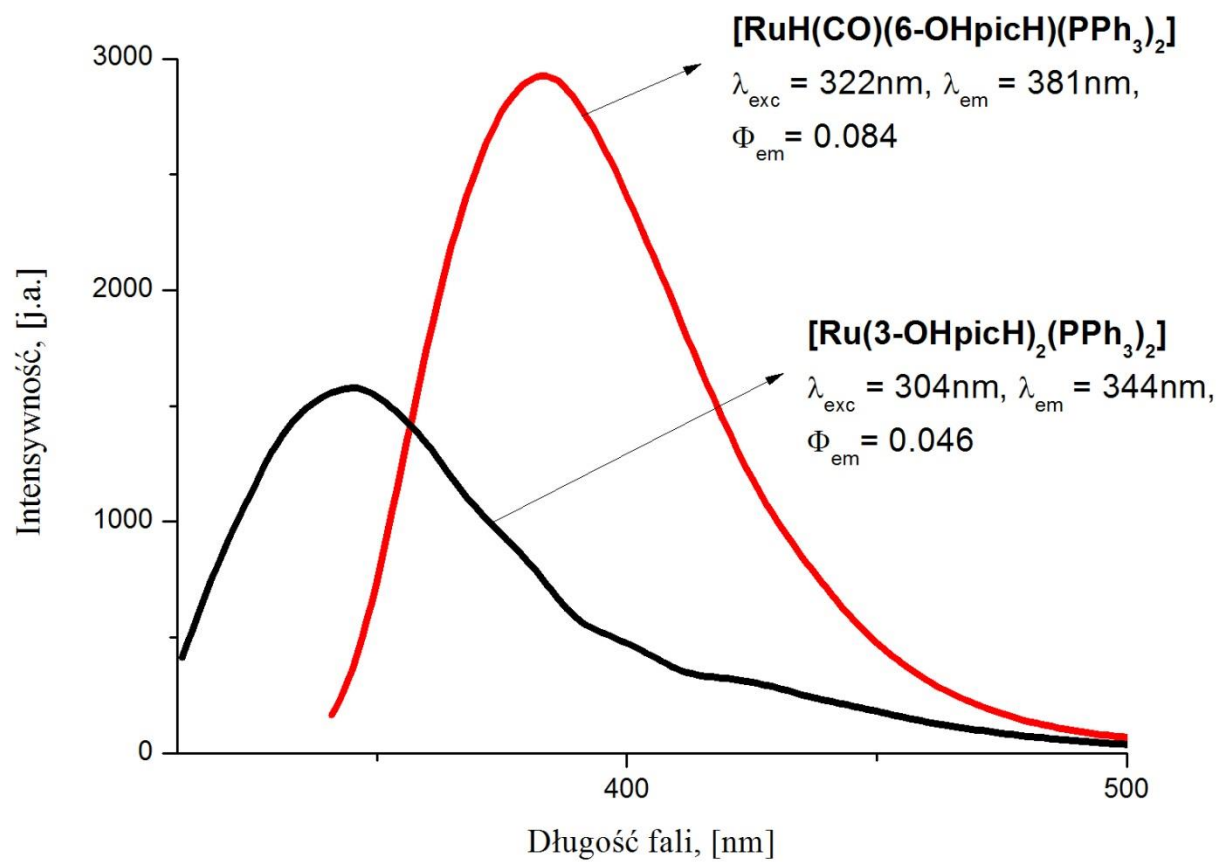
**Tabela 4.9. Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  z kwasami karboksylowymi (L) w temperaturze pokojowej**

Związek	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi_{\text{em}}$ , $\tau$ [ns])	$E_{\text{g}}^{\text{opt, a}}$ [eV]	$\Delta^b$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rozpuszczalnik
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeImH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	314	432 (0,0028; 1,49ns)	2,87	8699	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{BImH})(\text{PPh}_3)_2]$	301	400(0,012; 2,50ns)	3,09	8222	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
$[\text{RuH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2]$	298K: 322 77 K: 360	381 (0,084; 3,96ns) 381, 520, 555*(17,15ns)	3,25 2,23*	4809 8547	EtOH MeOH:EtOH
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$	281	310 (0,022; 1,18ns)	4,00	3329	EtOH
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{BImH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	309	360 (0,0078; 1.83ns)	3,45	4585	MeOH
$\text{cis-}[\text{Ru}(3\text{-OHpicH})_2(\text{PPh}_3)_2]$	298K: 304 77K: 302	344 (0,046; 5,38ns) 420 (8,53ns)	3,60 2,95	3825 9303	EtOH MeOH:EtOH
$\text{cis-}[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	329	358 (0,015; 1,07ns)	3,61	2462	EtOH

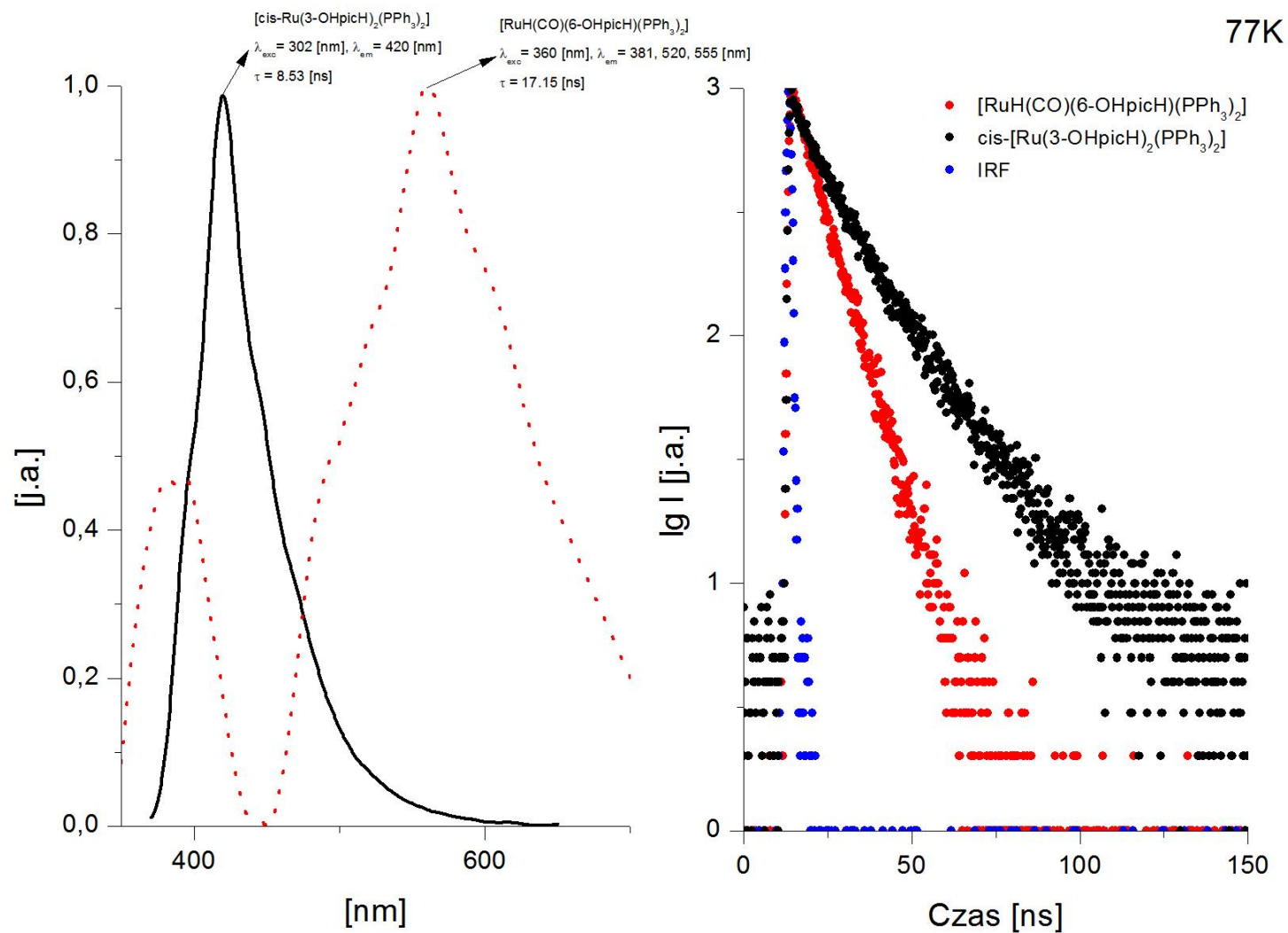
$$^a E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{em}};$$

$$^b \text{przesunięcie Stokesa: } \Delta = \lambda_{\text{exc}} - \lambda_{\text{em}};$$





Rys. 4.12.a Widma emisji [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] i *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] w temperaturze pokojowej (EtOH)



Rys. 4.12.b. Widma emisji (od lewej) oraz krzywe zaniku (od prawej)  $[RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh_3)_2]$  i  $cis-[Ru(3-OHpicH)_2(PPh_3)_2]$  w temperaturze ciekłego azotu (MeOH:EtOH (1:4)).

Orbitale LUMO są w przypadku tej grupy związków zlokalizowane głównie na ligandach heteroaromatycznych. W rozdziale poświęconym strukturze elektronowej zwróciłam uwagę na fakt zaangażowania orbitali ligandów aromatycznych w tworzenie orbitali HOMO. Interpretacja elektronowych widm absorpcyjnych pokazuje, że przejścia *MLCT* w tej grupie związków są zmieszane z przejściami *IL* oraz *LLCT*. Parametrem, który w istotny sposób ulega zmianie pod wpływem zmiany charakteru stanów wzbudzonych jest przesunięcie Stokesa. Związki koordynacyjne otrzymane w oparciu o prekursor hydrydokarbonylowy charakteryzują się większymi wartościami przesunięć w stosunku do związków o wzorze ogólnym *cis*-[Ru(L)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Ponadto obserwuje się zmniejszenie przesunięcia Stokesa przechodząc od związków koordynacyjnych z pochodnymi imidazolu poprzez te zawierające pochodne pirydyny aż do związków z pochodnymi chinoliny. W ostatniej grupie związków koordynacyjnych (z kwasami: chinolino-2-karboksylowym, izochinolino-1-karboksylowym) udział orbitali ligandów heteroaromatycznych w tworzeniu orbitali wiążących jest na tyle duży, że przejścia elektronowe w zakresie wzbudzenia są przejściami typu  $d_{Ru}/\pi_{isoquinH} \rightarrow \pi^*_{PPh_3}$  oraz  $d_{Ru}/\pi_{quin} \rightarrow \pi^*_{quin}$  (Tabela 4.7.).

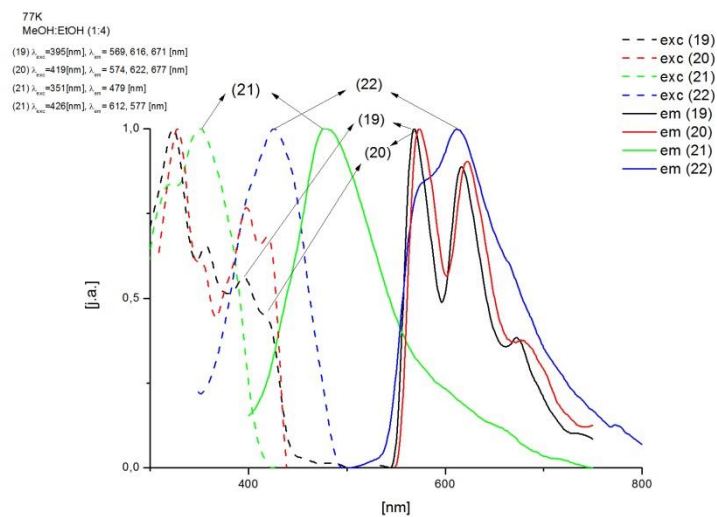
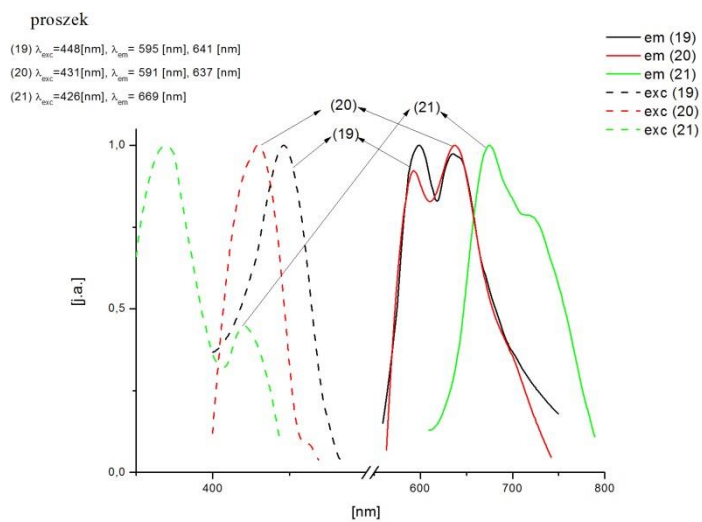
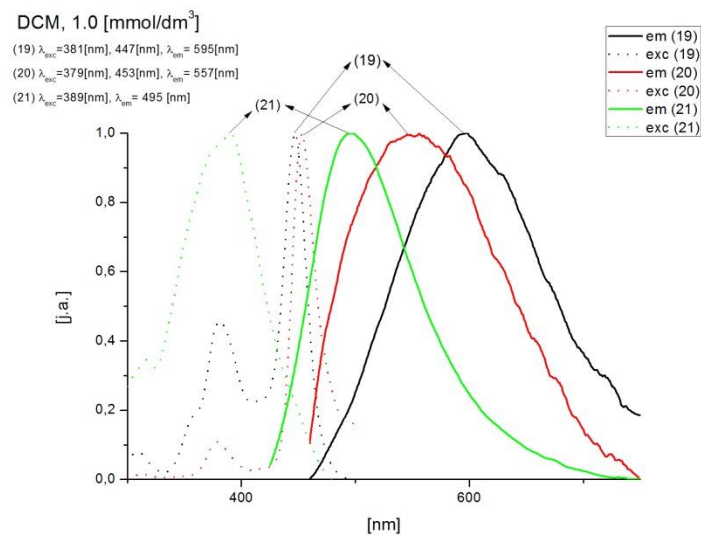
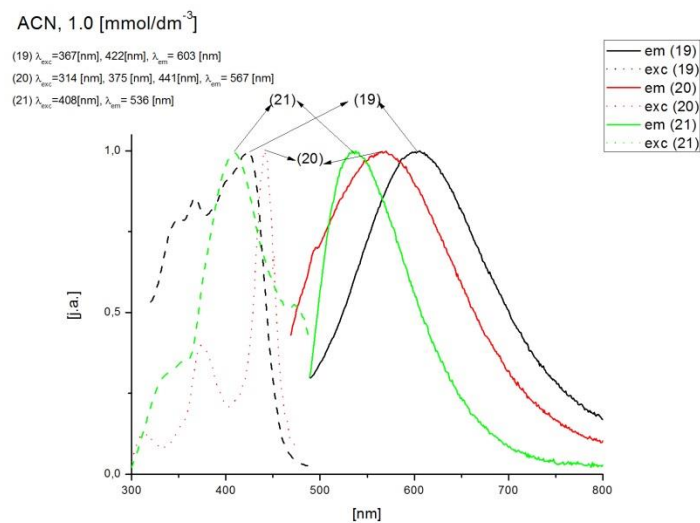
Najbardziej optymalne parametry emisji w tej grupie związków, jeśli rozpatrzeć nie tylko przesunięcia Stokesa, ale również energię uzyskanej emisji, wydajności kwantowe oraz czasy życia stanów wzbudzonych można przypisać związkom [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Widma emisji w temperaturze pokojowej tychże są zaprezentowane na rysunku 4.12.a. Widma emisji pozostałych związków koordynacyjnych z kwasami karboksylowymi są zestawione w Materiałach Dodatkowych. Wydajność kwantowa luminescencji w przypadku [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> wynosi 7,5%, natomiast dla badanych związków z kwasami hydroksypikolinowymi wydajności kwantowe są na poziomie 8,4% dla [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz 4,6% dla *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [21]. Czasy zaniku luminescencji mieszczą się w granicach kilku nanosekund. Jest to cechą charakterystyczną sześciokoordynacyjnych związków rutenu(II) o stosunkowo dużej deformacji geometrii wielościanu koordynacyjnego i było już wcześniej obserwowane [10, 35].

Właściwości luminescencyjne [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] zbadano dodatkowo w temperaturze ciekłego azotu w celu wyeliminowania wpływu nieemisyjnych stanów wzbudzonych *MC*. Widma emisji w temperaturze ciekłego azotu wraz z krzywymi zaniku są zaprezentowane na rysunku 4.12.b. W przypadku związku koordynacyjnego [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] obserwujemy pojawienie się dodatkowego pasma emisji ( $\lambda_{em} = 555$  nm) na widmie niskotemperaturowym,

oprócz pasma z maksimum przy 381 nm (charakterystycznego dla obu zakresów temperatur). Czas zaniku w 77K dla tego związku w stosunku do czasu zaniku w temperaturze pokojowej jest około czterokrotnie dłuższy. Tymczasem dla *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] obserwuje się batochromowe przesunięcie maksimum pasma emisji względem widma w temperaturze pokojowej, natomiast czas życia nie ulega znacznej zmianie.

Dla związków z kwasami karboksylowymi maksima emisji w temperaturze pokojowej przypadają na zakres bliskiego nadfioletu, a istotne jest uzyskanie maksimów emisji w zakresie widzialnym. Kryterium to jest spełnione dla związków koordynacyjnych z ligandami będącymi pochodnymi 8-hydroksychinoliny. Widma ekscytacji i emisji [RuH(CO)(L)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie L - pochodna 8-hydroksychinoliny) w różnych warunkach przedstawiono na rysunku 4.13. W Tabeli 4.10. zawarto dane spektroskopowe dla tych związków (4.10.a.) oraz ligandów (4.10.b.).

W temperaturze pokojowej w roztworze oraz ciele stałym związek z ligandem 8-hydroksy-2-metylo-5,7-dinitrochinoliną (**22**) jest nieemisyjny w całym zakresie wzbudzenia, co jest związane z obecnością grup nitrowych. Właściwości luminescencyjne tego związku koordynacyjnego ujawniają się dopiero w niskiej temperaturze. Podobną sytuację (brak luminescencji w temperaturze pokojowej) obserwowano już w przypadku związku koordynacyjnego miedzi(I) z tym ligandem [139]. Sam ligand w temperaturze pokojowej w roztworze acetonitrylowym jest emisyjnie aktywny, podobnie jak pozostałe trzy ligandy: kwas 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy, 2-metylo-8-hydroksychinolina, kwas 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowy. Porównanie widm ekscytacji i emisji zarejestrowanych dla związków koordynacyjnych i ligandów pozwala zauważyć, że pasma emisji zarejestrowane dla ligandów odpowiadają pasmom ekscytacji odpowiednich związków koordynacyjnych. Nakładanie się widm emisji ligandów z widmami ekscytacji związków wskazuje na występowanie w tych układach zjawiska fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii (*FRET*) ze stanów wzbudzonych zlokalizowanych na ligandzie (*LC*) do stanów wzbudzonych związanych z przeniesieniem ładunku od metalu do liganda (*MLCT*). Porównanie widm ekscytacji i emisji w acetonitrylu dla związku koordynacyjnego i odpowiadającego mu liganda przedstawiono na rysunku 4.14.a.



Rys. 4.13. Widma ekscytacji i emisji związków [RuH(CO)(L)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie L - pochodna 8-hydroksychinoliny) w różnych warunkach.

**Tabela 4.10. Właściwości luminescencyjne związków koordynacyjnych [RuH(CO)(L)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] oraz odpowiadających im ligandów (gdzie L - pochodna 8-hydroksychinoliny) w różnych warunkach.**

**a. związki koordynacyjne**

Związek	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]				$\lambda_{\text{em}}$ [nm]				$\Delta E_{\text{abs-em}}$ [cm <sup>-1</sup> ]			
	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
<b>19</b>	422; 367	447; 381	448	395	603	595	595; 641	569; 616; 671	7113	5565	5515	7742
<b>20</b>	441; 375; 314	453; 379	431	418	567	557	591; 637	574; 622; 677	5039	4122	6281	6502
<b>21</b>	408	389	426	351	536	495	669	479	5853	5505	8526	7613
<b>22</b>	nie emisyjny			426	nie emisyjny			612; 577	nie emisyjny			7134

Związek	$\tau$ [ns]		$E_{\text{g}}^{\text{opt, e}}$ [eV]		$\Phi_{\text{em}}(\times 10^{-2})$	$k_{\text{r}}^{\text{f}} \times 10^6 [\text{s}^{-1}]$	$k_{\text{nr}}^{\text{f}} \times 10^8 [\text{s}^{-1}]$
	a	d	a	d			
<b>19</b>	0,84	1423280	2,06	2,18	0.21	2.51	11.92
<b>20</b>	0,96	1513270	2,19	2,16	0.91	9.45	10.29
<b>21</b>	1,00	14,79	2,31	2,59	2.70	26.95	9.71
<b>22</b>	—	2289240	—	2,03	—	—	—

**b. ligandy**

	<b>Roztwory (temp. pokojowa)</b> (ACN, $1 \times 10^{-3}$ [mol $\times$ dm $^{-3}$ ])			$\tau$ [ns]	$\Phi_{em}^b$ ( $\times 10^{-2}$ )	$E_g^{opt, e}$ [eV]	$k_r^f$ $\times 10^6$ [s $^{-1}$ ]	$k_{nr}^f$ $\times 10^8$ [s $^{-1}$ ]
	$\lambda_{exc}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Delta E_{abs-em}$ [cm $^{-1}$ ]					
<b>19</b>	344	470	7794	2,49	1,45	2.64	5.82	3.95
<b>20</b>	348	449	6464	2,87	0,99	2.76	3.44	3.45
<b>21</b>	343	393	3709	7,06	3,74	3.15	5.30	1.36
<b>22<sup>g</sup></b>	332	372	3239	5,52	0,43	3.34	0.78	1.80

a. ACN,  $1 \times 10^{-3}$  [mol $\times$ dm $^{-3}$ ]

b. DCM,  $1 \times 10^{-3}$  [mol $\times$ dm $^{-3}$ ],

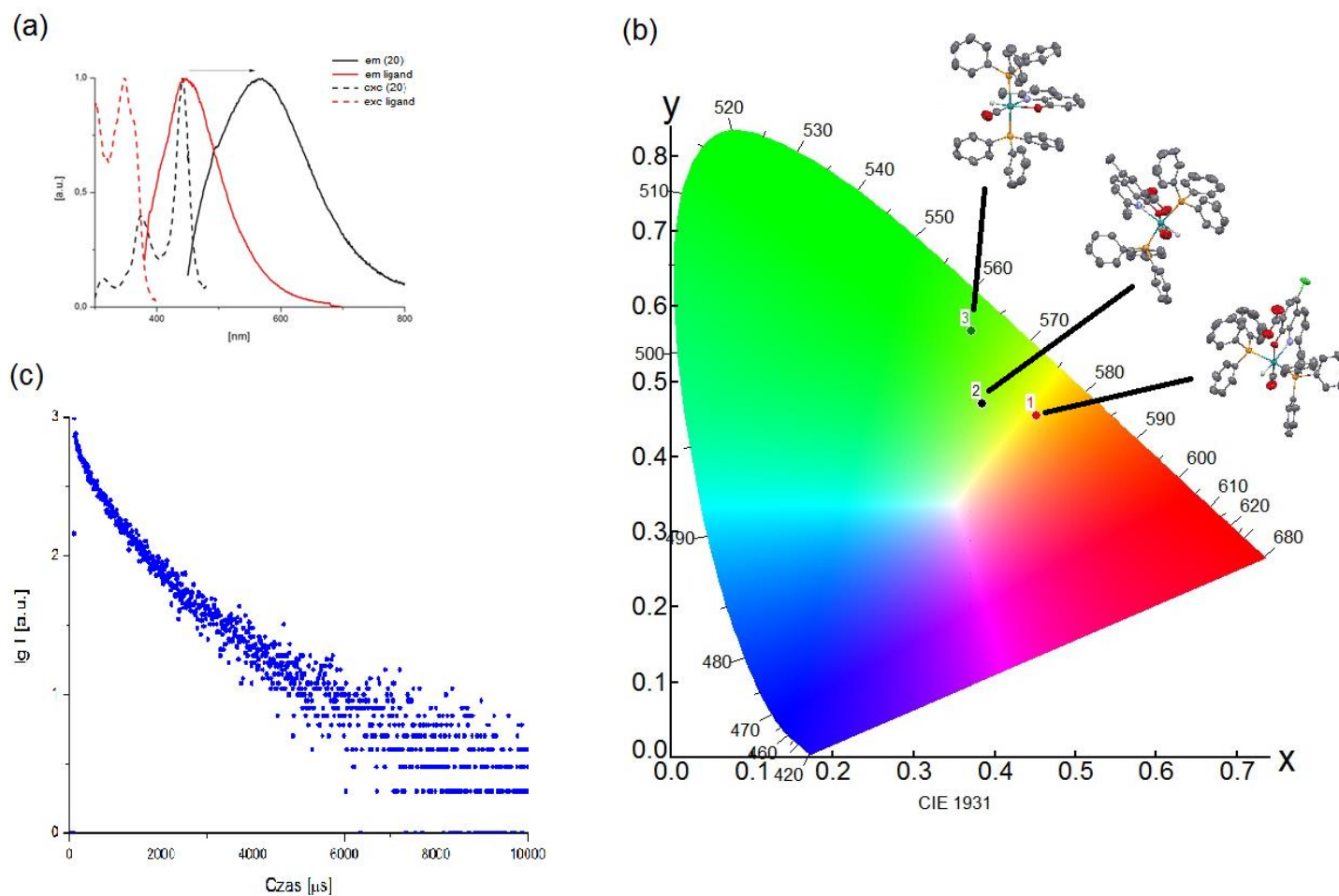
c. ciało stałe, proszek

d. MeOH:EtOH (1:4),  $1 \times 10^{-3}$  [mol $\times$ dm $^{-3}$ ]

e.  $E_g^{opt} = 1241/\lambda_{em}$

f. Radiacyjne ( $k_r$ ) i nie-radiacyjne ( $k_{nr}$ ) stałe szybkości zaniku luminescencji uzyskano dla roztworów acetonitrylowych w temperaturze pokojowej zakładając, że emisyjnie aktywny stan wzbudzony jest obsadzony ze stuprocentową wydajnością. Wykorzystano następujące wzory  $k_r = \Phi_{em}/\tau$ ;  $k_{nr} = (1 - \Phi_{em})/\tau$ ).

g. [139]



**Rys. 4.14.** (a) Porównanie widm ekscytacji i emisji w acetonitrylu dla związku koordynacyjnego (20) i odpowiadającego mu liganda; (b) Wykres chromatyczności zgodnie z normą CIE 1931; (c) Krzywa zaniku luminescencji w temperaturze 77K dla związku koordynacyjnego  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{mednquinol})(\text{PPh}_3)_2]$ .



Związki koordynacyjne  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie L - pochodna 8-hydroksychinoliny) posiadają maksima wzbudzenia w zakresie 408 – 441 nm (dla roztworów acetonitrylowych). Przejścia w tym zakresie scharakteryzowano jako przejścia  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}/\text{L}+1$  (tabela 4.7.). W przypadku związku z ligandem 2-metylo-8-hydroksychinoliny (**21**) przejścia pomiędzy tymi orbitalami są przejściami typu  $d_{\text{Ru}}/\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*_{\text{PPh}_3}/\pi^*_{\text{L}}$ , a dla pozostałych trzech związków koordynacyjnych  $d_{\text{Ru}}/\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$  (L – pochodna 8-hydroksychinoliny). Obserwowane przesunięcie batochromowe maksimów emisji od barwy zielonej światła widzialnego ( $\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$ ) dla związku z 2-metylo-8-hydroksychinoliny (**21**) przez barwę zielono-żółtą ( $\lambda_{\text{em}} = 567 \text{ nm}$ ) dla związku z kwasem 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowym (**20**), aż do barwy pomarańczowo-czerwonej ( $\lambda_{\text{em}} = 603 \text{ nm}$ ) w przypadku związku z kwasem 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym (**19**) jest wypadkową z jednej strony wpływu podstawników w cząsteczkach ligandów, z drugiej zaś strony zmiany charakteru przejść w zakresie wzbudzenia (zaangażowania ligandów trifenylfosfinowych w przypadku związku z 2-metylo-8-hydroksychinoliny). Wykres chromatyczności zgodnie z normą CIE 1931 jest zaprezentowany na rysunku 4.14.b. Jednocześnie dla przypadku roztworów acetonitrylowych, obniżeniu energii emisji towarzyszy zwiększenie obserwowanej różnicy pomiędzy maksimum ekscytacji a emisji. Związek z kwasem 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym (**19**) o najniższej energii emisji charakteryzuje się największym przesunięciem Stokesa. Sytuacja ulega odwróceniu w przypadku pomiarów próbek w ciecie stałym. W przypadku próbek proszkowych najniższą energię emisji oraz największe przesunięcie Stokesa zaobserwowano dla związku z 2-metylo-8-hydroksychinoliny (**21**). W tym przypadku, w przeciwieństwie do dwóch pozostałych emisyjnych związków koordynacyjnych w grupie, obserwuje się występowanie oddziaływań warstwowych, które w istotny sposób wpływają na właściwości emisyjne w ciecie stałym.

Odmienny charakter emisyjnych stanów wzbudzonych dla  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{mequinol})] \cdot \text{MeOH}$  (**21**) został potwierdzony również badaniami widm w dichlorometanie oraz badaniami widm niskotemperaturowych. Hipsochromowe przesunięcie maksimów emisji w dichlorometanie jest niewielkie w przypadku związków z kwasem 5-chloro-8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym (**19**) oraz kwasem 8-hydroksy-2,5-dimetylochinolino-7-karboksylowym (**20**), natomiast w przypadku związku z 2-metylo-8-hydroksychinoliny (**21**) polarność rozpuszczalnika wyraźniej wpływa na energię emisji. Zmniejszenie przesunięć Stokesa w mniej polarnym rozpuszczalniku, jakim jest dichlorometan (w stosunku do acetonitrylu) jest największe dla związku z kwasem 5-chloro-

8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowym (**19**). Widma emisji w temperaturze ciekłego azotu dla związków z pochodnymi 8-hydroksychinoliny podstawionymi w pozycjach 2, 5 oraz 7 wykazują duże podobieństwo i charakteryzują się strukturą subtelną z trzema wykształconymi pasmami emisji (maksima około 570 nm, 620 nm oraz 680 nm). Występowanie struktury subtelną na widmach luminescencji związków koordynacyjnych jest charakterystyczne dla dużego zaangażowania stanów wzbudzonych  $^3LC$  w procesy emisji. Widmo związku koordynacyjnego z 2-metylo-8-hydroksychinoliną nie wykazuje wyraźnych cech strukturyzacji, stąd można wnioskować o większym udziale stanów wzbudzonych  $^3MLCT$  w procesy emisji.

Czasy zaniku luminescencji związków koordynacyjnych z pochodnymi 8-hydroksychinoliny zmierzono w warunkach pokojowych dla roztworów acetonitrylowych oraz w temperaturze 77K w mieszaninie metanol-etanol (1:4). Wykonano również pomiary czasowo-zależne dla wolnych ligandów (temperatura pokojowa, roztwory acetonitrylowe). Zmniejszenie wartości czasów zaniku luminescencji w temperaturze pokojowej w związkach koordynacyjnych w stosunku do wolnych ligandów jest jedną z cech pozwalających wyodrębnić układy w których zachodzi zjawisko FRET [26]. Ponadto porównując stałe radiacyjne i nie-radiacyjne szybkości zaniku można zauważyć znaczny wzrost  $k_{nr}$ , co jest typowe dla procesów nieradiacyjnej dezaktywacji termicznej stanów wzbudzonych  $^3MLCT$ . Pomiary czasów zaniku w temperaturze 77K potwierdzają dotychczasowe wnioski odnośnie widm emisji uzyskanych dla związków z pochodnymi 8-hydroksychinoliny podstawionymi w pozycjach 2, 5, 7 w porównaniu do związku  $[RuH(CO)(mequinol)(PPh_3)_2]$ . W obu przypadkach obserwujemy znaczne wydłużenie czasów zaniku w niskiej temperaturze, jednakże czas życia dla  $[RuH(CO)(mequinol)(PPh_3)_2]$  wynosi 14,79 ns, a w przypadku pozostałych trzech związków koordynacyjnych uzyskano czasy życia na poziomie kilku ms. Krzywą zaniku luminescencji dla  $[RuH(CO)(mednquinol)(PPh_3)_2]$  przedstawiono na rysunku 4.14.c.

#### **4.4.2.3 Właściwości luminescencyjne chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi**

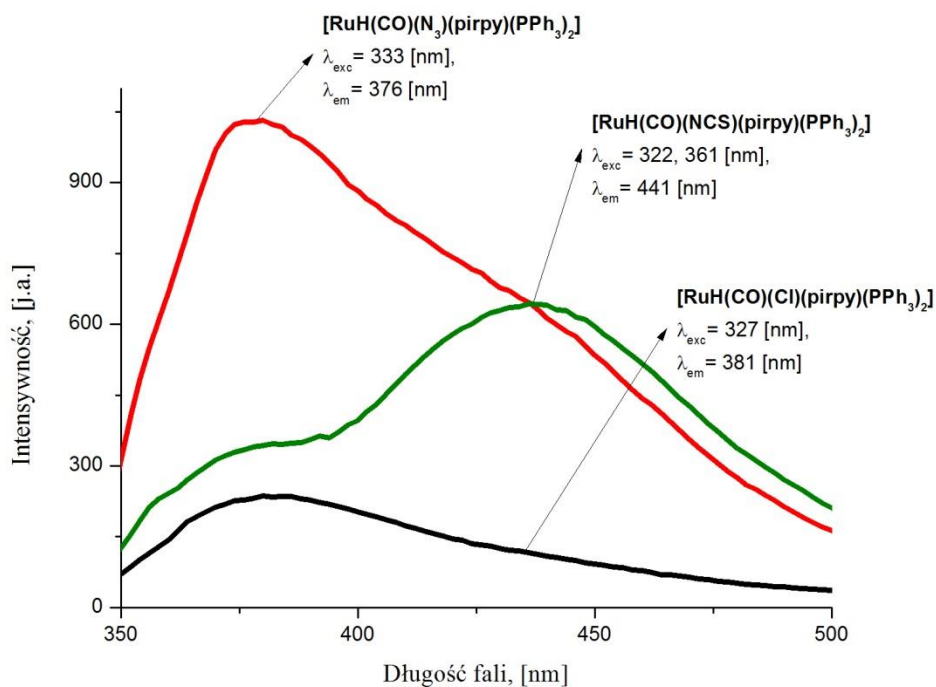
W chlorkowych oraz pseudohalogenowych związkach koordynacyjnych z ligandami heteroaromatycznymi mamy do czynienia ze zmianą charakteru stanów wzbudzonych z  $MLCT$ , poprzez  $MLLCT$ , do  $LLCT$  przy wymianie liganda chlorkowego na ligand pseudohalogenowy.

**Tabela 4.11. Właściwości luminescencyjne chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi w temperaturze pokojowej.**

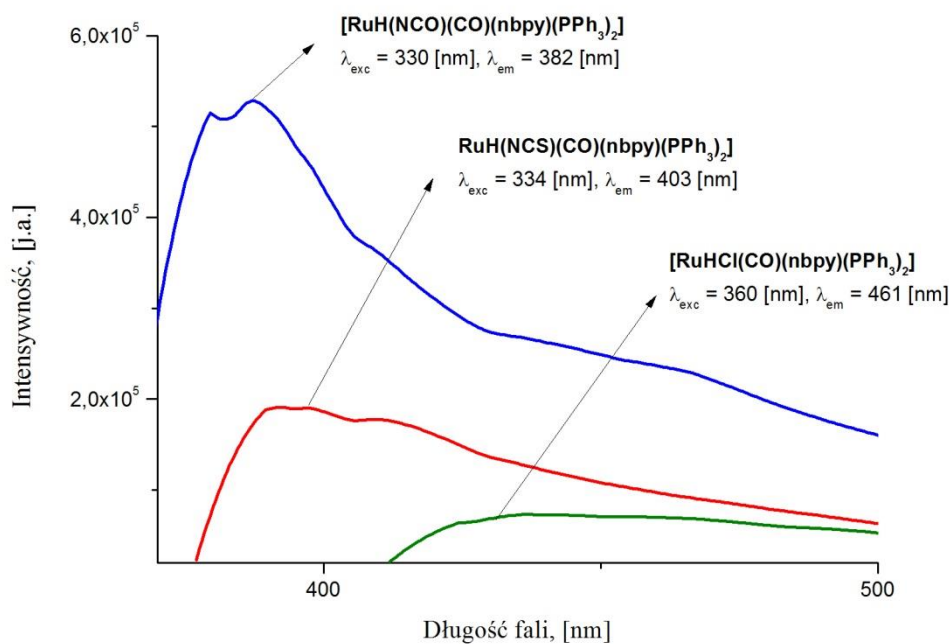
Związek koordynacyjny	$\lambda_{\text{exc}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] ( $\Phi_{\text{em}} - 10^{-2}$ , $\tau$ [ns])	$\Delta^a$ [cm <sup>-1</sup> ]	Rozpuszczalnik	$E_{\text{g}}^{\text{opt},b}$ [eV]
[RuHCl(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	327	381 (0,05; 1,62)	4334	MeOH	3,25
[RuH(N <sub>3</sub> )(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	333	376 (0,29; 3,45)	3525	MeOH	3,30
[RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	322; 361	441 (0,12; 2,14)	5025	MeOH	2,81
[RuHCl(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	360	461 (<0,01; 6,90)	4579	EtOH:MeOH (4:1)	2,88
[RuH(NCO)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	330	382(0,17; 7,46)	4125	EtOH:MeOH (4:1)	3,25
[RuH(NCS)(CO)(nbpy)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	334	403(<0,01; 4,81)	5126	EtOH:MeOH (4:1)	3,08

<sup>a</sup>przesunięcie Stokesa:  $\Delta = \lambda_{\text{exc}} - \lambda_{\text{em}}$ ;

<sup>b</sup> $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1241/\lambda_{\text{em}}$



a.



b.

**4.15. Widma emisji związków o wzorze ogólnym [RuHX(CO)(L)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X = Cl, NCO, N<sub>3</sub>, NCS, L = jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny) w temperaturze pokojowej: a. związki koordynacyjne [RuHX(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X = Cl, N<sub>3</sub>, NCS); b. [RuHX(CO)(nbpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (gdzie X = Cl, NCO, NCS).**

Charakterystyka właściwości luminescencyjnych tych związków została przedstawiona w tabeli nr 4.11. Widma emisji związków koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  są zaprezentowane na rysunku 4.15. Stany wzbudzone *LLCT* w porównaniu ze stanami wzbudzonymi o charakterze *MLCT* charakteryzują się dłuższymi czasami życia, ich tworzeniu towarzyszy mniejsza deformacja geometryczna cząsteczki, co skutkuje zwiększeniem wydajności kwantowej luminescencji. Jednocześnie zwiększeniu udziału przejść o charakterze *LLCT* w procesach emisji na ogół towarzyszy zmniejszenie wartości obserwowanych przesunięć Stokesa. Wpływ ligandów pseudohalogenowych na orbitale HOMO związków koordynacyjnych oraz ich właściwości luminescencyjne był już widoczny w przypadku związków o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ). Jednakże, jeśli rozważamy związki o wzorze ogólnym  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{L}$  = jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny) konieczne jest uwzględnienie wpływu ligandów pseudohalogenowych związanego z ich właściwościami akceptorowymi. W przypadku związków koordynacyjnych o wzorze ogólnym  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ) najmniejsze przesunięcie pomiędzy maksimum ekscytacji a maksimum emisji obserwowano dla azydkowego związku  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$ . Związek ten w porównaniu do analogów chlorkowego i izotiocyanianowego charakteryzuje się największą wydajnością kwantową oraz czasem życia. Na właściwości luminescencyjne najsilniejszy wpływ w tej grupie związków wywierał ligand tiocyanianowy, który charakteryzuje się najsilniejszymi właściwościami akceptorowymi. Z tego powodu związek  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  charakteryzuje się największym przesunięciem Stokesa. Podobny efekt (zwiększenia przesunięcia Stokesa dla związku tiocyanianowego) jest widoczny w przypadku związków koordynacyjnych z ligandem 4-(4-nitrobenzylo)pirydynowym. Jednakże największą wartość wydajności kwantowej oraz najdłuższy czas życia zaobserwowano dla  $[\text{RuH}(\text{NCO})(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$ . W przypadku obu szeregów chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych,  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ) oraz  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{nbpy})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ), najmniejsze przesunięcie Stokesa obserwowano dla związków o największej energii maksimum emisji. Świadczy to o dominującym udziale stanów wzbudzonych *LLCT* zaangażowanych w proces radiacyjnej relaksacji. Ponadto, oceniając czasy zaniku luminescencji zmierzone w temperaturze pokojowej w tej grupie badanych związków oraz w poprzednich, nie można pominąć wpływu procesów dezaktywacji termicznej do stanów  $^3\text{MC}$ , co jest charakterystyczne dla związków koordynacyjnych rutenu(II).

## 5 Podsumowanie

Niniejsza praca doktorska jest podsumowaniem dotychczasowej pracy badawczej, którą od 2011r. realizuję w Zakładzie Krystalografii Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego pod kierunkiem dr hab. Jana Grzegorza Małeckiego. Badania prowadzone przeze mnie w tym zakresie koncentrowały się na właściwościach strukturalnych i spektroskopowych grupy fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II), otrzymanych w oparciu o prekursory  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  oraz  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ , z ligandami N-heteroaromatycznymi. W ramach pracy uzyskałam 30 związków koordynacyjnych rutenu(II), które podzielić można na trzy grupy: pseudohalogenowe pochodne związków wyjściowych o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ),  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ); związki koordynacyjne z ligandami dwukleszczowymi N,X-donorowymi ( $\text{X} = \text{N}$ ,  $\text{O}$ ) o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{L}$  – dwukleszczowy ligand N,O- lub N,N-donorowy) oraz chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne rutenu(II) z heteroaromatycznymi, N-donorowymi ligandami jednokleszczowymi o wzorach ogólnych  $[\text{RuHX}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{L}$  = jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny). Otrzymane związki poddano badaniom strukturalnym i spektroskopowym ze szczególnym uwzględnieniem elektronowych widm emisyjnych. Dyskusję uzyskanych wyników eksperymentalnych rozszerzono o wyniki obliczeń kwantowo-mechanicznych.

Zastosowana metoda syntezy prowadzi do uzyskania zazwyczaj jednego produktu z dobrą wydajnością. W większości przypadków monokryształy związków koordynacyjnych zdadne do analizy rentgenostrukturalnej uzyskano bezpośrednio przez odparowanie mieszaniny reakcyjnej, co dodatkowo stanowi o dogodności tej metody. Ponadto dla  $[\text{Ru}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie:  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ;  $\text{L} = \text{quinH}$ ,  $\text{isoquinH}$ ) wykazano związek pomiędzy zastosowanym rozpuszczalnikiem a powstającym izomerem konfiguracyjnym. Struktura cząsteczkowa i krystaliczna otrzymanych związków koordynacyjnych została jednoznacznie określona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pozwoliło to na szczegółową dyskusję w zakresie izomerii konfiguracyjnej uzyskanych związków oraz analizę odchyłań geometrii wielościanu koordynacyjnego.

Pseudohalogenowe pochodne związków wyjściowych o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ),  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) stanowiąc mają związki, na podstawie

których można wnioskować o złożoności procesów relaksacji w całej grupie otrzymanych połączeń koordynacyjnych szczególnie w odniesieniu do związków z ligandami pseudohalogenowymi. Na podstawie wyznaczonej eksperymentalnie geometrii cząsteczek w tej grupie związków można powiązać brak luminescencji związków koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ) z wielkością odchylenia od idealnej oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego, na skutek zawady sterycznej spowodowanej obecnością trzech ligandów trifenylfosfinowych. Z tego względu szerszą uwagę (przy opisie właściwości luminescencyjnych) poświęciłam związkom koordynacyjnym  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ). Przeprowadzone badania widm emisyjnych w temperaturze pokojowej i w temperaturze ciekłego azotu tych związków wykazały mieszany charakter emisyjnego stanu wzbudzonego (*LLCT/MLCT*) oraz wpływ procesów dezaktywacji termicznej do stanów wzbudzonych *MC*, który jest charakterystyczny również dla pozostałych dwóch grup otrzymanych związków koordynacyjnych.

Drugą grupę uzyskanych w ramach pracy doktorskiej połączeń koordynacyjnych stanowią związki z ligandami dwukleszczowymi N,O-donorowymi oraz N,N-donorowymi. Wśród nich dość szeroką grupę stanowią związki o wzorach ogólnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie L – pochodne karboksylowe pierścieni heterocyklicznych). Dwukleszczowy, N,O-donorowy, sposób koordynacji kwasów karboksylowych do jonów rutenu(II) został potwierdzony dodatkowo na widmach oscylacyjnych. Na podstawie struktur elektronowych tych związków stany wzbudzone określono jako *MLCT* z domieszką stanów wzbudzonych *ILCT*. Biorąc pod uwagę przesunięcia Stokesa, stwierdzono wzrost udziału tych ostatnich stanów wzbudzonych dla związków zawierających ligandy usytuowane w szeregu: pochodne imidazolu < pochodne pirydyny < pochodne chinoliny. Wzbudzenia w zakresie nadfioletu prowadzą do uzyskania pasm emisji obejmujących zakres bliskiego nadfioletu oraz barwy niebieskiej światła widzialnego. Natomiast widma ekscytacji i emisji  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie L – pochodne 8-hydroksychinoliny) w stosunku do widm emisji w poprzedniej grupie są przesunięte batochromowo, co rozszerza zakres spektralny uzyskiwanej emisji w badanej grupie związków o barwę zieloną i czerwono-pomarańczową. Ponadto w tej grupie związków spełnione są warunki zajścia procesów fluorescencyjnego rezonansowego przeniesienia energii (FRET) pomiędzy stanami wzbudzonymi IL oraz MLCT.

Związki	koordynacyjne	$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{quinH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,
		$\text{cis}-[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,

$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]$  były nie emisyjne w całym zakresie wzbudzenia.

Otrzymano i scharakteryzowano również chlorkowe i pseudohalogenowe związki koordynacyjne z jednokleszczowymi ligandami N-heterocyklicznymi. W szeregu związków z 4-pirolidynopirydyną stwierdzono wpływ orbitali  $\pi^*$  trifenylfosfiny w zakresie przejść elektronowych odpowiadających wzbudzeniom, natomiast dla związków z 4-(4-nitrobenzylo)pirydyną stwierdzono udział orbitali  $\pi^*$  liganda pirydynowego. Wpływ ligandów pseudohalogenowych na orbitale HOMO, został zobrazowany poprzez procentowy udział orbitali tych ligandów w HOMO (oraz diagramy gęstości stanów), i na tej podstawie stwierdzono, że charakter stanów wzbudzonych w przypadku chlorkowych związków może być określony jako *MLCT*, natomiast w przypadku ich pseudohalogenowych analogów stany wzbudzone mają charakter *MLLCT* lub *LLCT*. Na podstawie przedstawionych danych można ponadto wysunąć wniosek, że zarówno w grupie związków  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ ,  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ), jak i  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{L}$  = jednokleszczowy ligand N-heterocykliczny) spośród ligandów pseudohalogenowych, najsilniejszy wpływ na parametry luminescencyjne związków koordynacyjnych rutenu(II) wywiera ligand tiocyjanianowy.

Parametrem, który w istotny sposób determinuje użyteczność związków koordynacyjnych rutenu(II) w fotochemicznych systemach cząsteczkowych (PMD) jest wydajność kwantowa luminescencji. W badanych związkach wydajności kwantowe są w zakresie od kilku do kilkunastu procent, przy czym większe wydajności kwantowe emisji wyznaczono dla związków z ligandami dwukleszczowymi, aniżeli dla chlorkowych i pseudohalogenowych związków koordynacyjnych z ligandami jednokleszczowymi. Chociaż uzyskane wydajności kwantowe nie są zadowalające w sensie aplikacyjnym warto zauważyć, że w praktyce niewiele związków koordynacyjnych rutenu(II) charakteryzuje się wydajnościami kwantowymi przekraczającymi 10%. W porównaniu do  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , niektóre z uzyskanych przeze mnie związków koordynacyjnych charakteryzują się podobnymi wydajnościami: ( $[\text{RuH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2]$  (8,4%), *cis*- $[\text{Ru}(3\text{-OHpicH})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (4,6%)) lub większymi ( $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  (13%),  $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (24%)). Nanosekundowe czasy życia stanów wzbudzonych (w temperaturze pokojowej) badanych związków wskazują na znaczny udział dezaktywacji termicznej stanów wzbudzonych *MLCT*.

Jednym z aspektów, które są charakterystyczne dla większości znanych z literatury związków koordynacyjnych rutenu(II) jest fakt, że luminescencja takich układów zazwyczaj



ograniczona jest do zakresu barwy czerwonej i pomarańczowej. Jednym z podjętych problemów badawczych było sprawdzenie, czy możliwe jest uzyskanie maksimów emisji w szerszym zakresie spektralnym. Na podstawie uzyskanych wyników odpowiedź na tak sformułowane pytanie jest oczywista. Fosfinowe związki rutenu(II) z ligandami N-heteroaromatycznymi, którym dotychczas poświęcano mniejszą uwagę, jeśli idzie o właściwości luminescencyjne, wykazują emisję w zakresie wyższych energii, rozszerzając tym samym zakres spektralny emisyjnych związków koordynacyjnych tego pierwiastka.

## 6 Bibliografia:

- [1] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*. 1968. Elsevier Publishing Company.
- [2] A.Vogler, H. Kunkely. *Topics in Current Chemistry. Luminescent Metal Complexes: Diversity of Excited States* **213** (2001) 144
- [3] P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Chem. Mater.* **15** (2003) 100
- [4] S. Li, Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **14** (2011) 683
- [5] V. Brabec, O. Nováková, *Drug Resistance Updates* **9** (2006) 111
- [6] K. M. Hindi, M. J. Panzner, C. A. Tessier, C. L. Cannon, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **109** (2009) 3877
- [7] J.-L. Wang, C. Wang, K. E. de Krafft, W. Lin, *ACS Catal.* **2** (2012) 417
- [8] P. Lorenzo-Luis, A. Romerosa, M. Serrano-Ruiz, *ACS Catal.* **2** (2012) 1080
- [9] B. Pradhan, S. Das, *Chem. Mater.* **20** (2008) 1209
- [10] P.S.Wagenknecht, P.C.Ford, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 591
- [11] H.Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2622
- [12] I.Oner, C. Sahin, C. Varlikli, *Dyes. Pigm.* **95** (2012) 23
- [13] S. Fantacci, F. De Angelis, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2704
- [14] J.-F. Yin, M. Velayudham, D. Bhattacharya, H.-C. Lin, K.-L. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **256** (2012) 3008
- [15] Y. Takahashi, H. Arakawa, H. Sugihara, K. Hara, A. Islam, R. Katoh, Y. Tachibana, M. Yanagida, *Inorg. Chim. Acta* **310** (2000) 169
- [16] F. Dosioa, B. Stella, A. Ferrero, C. Garinob, D. Zonari, S. Arpicco, L. Cattel, S. Giordanoa, R. Gobetto. *Int. J. Pharm.* **440** (2013) 221
- [17] N. Iizuka, S. Motoki, M. Nakai, Y. Nakabayashi. *Inorg. Chem. Commun.* **46** (2014) 145

- [18] S. Huang, F. Zhu, H. Qiu, Q. Xiao, Q. Zhou, W. Su, B. Hu, *Colloids. Surf. B* **117** (2014) 240
- [19] J. Ma, J. Wu, W. Liu, P. Wang, Z. Fan, *Spectrochim. Acta A* **94** (2012) 340
- [20] M. Slim, H. F. Sleiman, *Bioconjugate Chem.* **15** (2004) 949
- [21] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2093
- [22] R.B. Wilson, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4085
- [23] M. Mingardi, G. B. Porter, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 4354
- [24] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. III edycja. 2006. Springer
- [25] A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.* **200** (2000) 933
- [26] X.-M. Meng, S.-X. Wang, M.-Z. Zhu, *Quinoline-Based Fluorescence Sensors, Molecular Photochemistry - Various Aspects*, Dr. Satyen Saha (Ed.). 2012. InTech. ISBN: 978-953-51-0446-9
- [27] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 1763
- [28] A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Res. Chem. Intermed.* **33** (2007) 49
- [29] K.N. Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron* **24** (2005) 1885
- [30] P. Wang, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **16** (2004) 3246
- [31] a. Q. Liu, B. Li, J. Gong, Y. Sun, W. Li, *J. Alloys Compd.* **466** (2008) 314; b. J.-F. Yin, J.-G. Chen, Z.-Z. Lu, K.-Ch. Ho, H.-C. Lin, K.-L. Lu, *Chem. Mater.* **22** (2010) 4392
- [32] T. Kojima, T. Sakamoto, Y. Matsuda, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 2243
- [33] Y. Sun, S. N. Collins, L. E. Joyce, C. Turro, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 4257
- [34] S. Deng, G. Krueger, P. Taranekekar, S. Sriwichai, R. Zong, R. P. Thummel, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **23** (2011) 3302
- [35] L. Hammarström, O. Johansson, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 2546
- [36] D. S. Tyson, C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 4063
- [37] J.-P. Collin, P. Gavina, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1
- [38] J.R. Winkler, T. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2381
- [39] D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.* **177** (1998) 127
- [40] M. P. Aarnts, M. P. Wilms, D. J. Stufkens, E. J. Baerends, A. Vlček, Jr., *Organometallics* **16** (1997) 2055
- [41] H. A. Nieuwenhuis, D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3879
- [42] H. A. Nieuwenhuis, M. C. E. van de Ven, D. J. Stufkens, A. Oskam, K. Goubitz, *Organometallics* **14** (1995) 780

- [43] K. Seetharaman, M. - C. Chung, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, M. B. Sponsler, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 561
- [44] S. J. La Placa, J. A. Ibeks, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 778
- [45] A. R. Cowley, J. R. Dilworth, C. A. M. von Beckh W., *Acta Cryst.* **E61** (2005) m1237
- [46] S. Nag, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1251
- [47] J. G. Małecki, R. Kruszyński, Z. Mazurak, *Polyhedron* **28** (2009) 3891
- [48] J. G. Małecki, T. Groń, H. Duda, *Polyhedron* **31** (2012) 319
- [49] D. Mishra, A. Barbieri, C. Sabatini, M. G.B. Drew, H. M. Figgie, W. S. Sheldrick, S. K. Chattopadhyay, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 2231
- [50] A. K. Dasa, S.-M. Peng, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **20** (2001) 327
- [51] T. K. Mondal, J. Dinda, J. Cheng, T.-H. Lu, C. Sinha, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 2431
- [52] N. S. Chowdhury, C. GuhaRoy, R. J. Butcher, S. Bhattacharya, *Inorg. Chim. Acta* **406** (2013) 20
- [53] J. G. Małecki, M. Serda, R. Musiol, J. Polański, *Polyhedron* **31** (2012) 451
- [54] P. Gupta, S. Dutta, F. Basuli, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 460
- [55] J.G. Małecki, *Polyhedron* **29** (2010) 2489
- [56] J. G. Małecki, *Polyhedron* **29** (2010) 1237
- [57] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **230** (2002) 243
- [58] A. Sharmin, R. C. Darlington, K. I. Hardcastle, M. Ravera, E. Rosenberg, J. B. A. Ross, *J. Organomet. Chem.* **694** (2009) 988
- [59] S. Kannan, M. Sivagamasundari, R. Ramesh, Y. Liu, *J. Organomet. Chem.* **693** (2008) 2251
- [60] S. K. Sarkar, M. S. Jana, T. K. Mondal, C. Sinha, *J. Mol. Struct.* **1036** (2013) 28
- [61] M. Sivagamasundari, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta A* **66** (2007) 427–433
- [62] K. N. Kumar, R. Ramesh, *Polyhedron* **24** (2005) 1885
- [63] S. V. Litke, A. Y. Ershov, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 14235
- [64] G. Abbott, R. Brooks, E. Rosenberg, M. Terwilliger, J. B. A. Ross, O. O. L. Ichire. *Organometallics* **33** (2014) 2467
- [65] A. Sharmin, L. Salassa, E. Rosenberg, J. B. A. Ross, G. Abbott, L. Black, M. Terwilliger, R. Brooks. *Inorg. Chem.* **52** (2013) 10835
- [66] E. M. J. Johansson, M. Odelius, M. Gorgoi, O. Karis, R. Ovsyannikov, F. Schäfers, S. Svensson, H. Siegbahn, H. Rensmo, *Chem. Phys. Lett.* **464** (2008) 192

- [67] P. Sengupta, R. Dinda, S. Ghosh, W. S. Sheldrick, *Polyhedron* **20** (2001) 3349
- [68] F. R. Pavan, G. V. Poelhsitz, M. I.F. Barbosa, S. R.A. Leite, A. A. Batista, J. Ellena, L. S. Sato, S. G. Franzblau, V. Moreno, D. Gambino, C. Q. F. Leite, *Eur. J. Med. Chem.* **46** (2011) 5099
- [69] K.D.Camm, A.El-Sokkary, A.L.Gott, P.G.Stockley, T.Belyaeva, P.C.McGowan, *Dalton Trans.* (2009) 10914
- [70] I. Bratsos, C. Simonin, E. Zangrando, T. Gianferrara, A. Bergamo, E. Alessio, *Dalton Trans.* **40** (2011) 9533
- [71] F. E. Hahn, M. Paas, R. Frölich, *J. Organomet. Chem.* **690** (2005) 5816
- [72] A. A. Rachford, J. L. Petersen, J. J. Rack, *Dalton Trans.* (2007) 3245
- [73] A. J. Canty, P. R. Traill, B.W. Skelton, A.H. White, *Inorg. Chim. Acta* (1997) 117
- [74] D. Ooyama, T. Kobayashi, K. Shiren, K. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **665** (2003) 107
- [75] S. Fukui, Y. Shimamura, Y. Sunamoto, T. Abe, T. Hirano, T. Oi, H. Nagao, *Polyhedron* **26** (2007) 4645
- [76] T. Nakasone, T. Nishioka, E. Asato, I. Kinoshita, S.Takara, *Polyhedron* **45** ( 2012) 152
- [78] K. N. Mitra, S. Choudhury, S. Goswami, S.-M. Peng, *Polyhedron* **16** (1997) 1605
- [79] A. Rana, S. K. Jana, M. Bera, D. Hazari, D. S. Chowdhuri, E. Zangrando, S. Dalai, *J. Solid State Chem.* **197** (2013) 46
- [80] Z. Popović, D. Matković-Čalogović, J. Popović, I. Vicković, M. Vinković, D. Vikić-Topić, *Polyhedron* **25** (2006) 2353
- [81] R. Zhang, G. Tian, C. Ma, *J. Organomet. Chem.* **690** (2005) 4049
- [82] B.-M. Kukovec, I. Kodrin, Z. Mihalić, K. Furić, Z. Popović, *Inorg. Chim. Acta* **363** (2010) 1887
- [83] M. Nakai, F. Sekiguchi, M. Obata, C. Ohtsuki, Y. Adachi, H. Sakurai, C. Orvig, D. Rehder, S. Yano, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 1275
- [84] V. B. Di Marco, A. Tapparo, A. Dolmella, G. G. Bombi, *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 135
- [85] C. Sun, X. Zheng, L. Jin, *J. Mol. Struct.* **646** (2003) 201
- [86] S. Gatto, T. J. A. Gerber, G. Bandoli, J. Perils, J. G. H. du Preez, *Inorg. Chim. Acta* **296** (1998) 235
- [87] P. C. R. Soares-Santos, F. A. A. Paz, R. A. S. Ferreira, J. Klinowski, L. D. Carlos, T. Trindade, H. I. S. Nogueira, *Polyhedron* **25** (2006) 2471
- [88] S. Yano, M. Nakai, F. Sekiguchi, M. Obata, M. Kato, M. Shiro, I. Kinoshita, M. Mikuriya, H. Sakurai, C. Orvig, *Chem. Lett.* (2002) 916

- [89] B.-M. Kukovec, Z. Popović, G. Pavlović, M. R. Linarić. *J. Mol. Struct.* **882** (2008) 47
- [90] B. -M. Kukovec, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, Z. Popović, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 3685
- [91] Y. Nakama, T. Nishioka, T. Nakasone, E. Asato, I. Kinoshita, S. Takara, *X-ray Structure Analysis Online* **26** (2010) 33
- [92] A. Şengüla, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.* **C61** (2005) m119
- [93] C.-Y. Sun, X.-J. Zheng, L.-P. Jin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1342
- [94] C.-Y. Sun, J. Zhou, W.-J. Li, L.-P. Jin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** (2008) 549
- [95] P. Godlewska, L. Macalik, J. Hanuza, *J. Alloys Compd.* **451** (2008) 236
- [96] S.-J. Yun, H.-J. Seo, M. Song, S.-H. Jin, S. K. Kang, Y.-I. Kim, *J. Organomet. Chem.* **724** (2013) 244
- [97] M. C. Hwang, K. Thangaraju, K. H. So, S.-C. Shin, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim. *Synth. Met.* **162** (2012) 391
- [98] H.-J. Seo, K.-M. Yoo, M. Song, J. S. Park, S.-H. Jin, Y. I. Kim, J.-J. Kim. *Org. Electron.* **11** (2010) 564
- [99] Y. Wang, Y. Liu, X. Li, H. Qi, M. Zhu, L. Wang, G. Lei, Q. Wei, W. Zhu, J. Peng, Y. Cao. *Org. Electron.* **11** (2010) 1954
- [100] C.-W. Chan, T.-F. Lai, C.-M. Che, and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 11245
- [101] J.-C. Jin, A.-Y. Fu, D. Li, W.-G. Chang, J. Wu, M. Yang, C.-G. Xie, G.-N. Xu, A.-X. Cai, A.-H. Wu, *J. Mol. Struct.* **1076** (2014) 208
- [102] F. Jin, H.-P. Zhou, X.-C. Wang, Z.-J. Hu, J.-Y. Wu, Y.-P. Tian, M.-H. Jiang, *Polyhedron* **26** (2007) 1338
- [103] K. S. Banu, S. Mondal, A. Guha, S. Das, T. Chattopadhyay, E. Suresh, E. Zangrando, D. Das, *Polyhedron* **30** (2011) 163
- [104] R.-Q. Fan, L.-Y. Wang, H. Chen, G.-P. Zhou, Y.-L. Yang, W. Hasi, W.-W. Cao, *Polyhedron* **33** (2012) 90
- [105] R. Xin, X.-Y. Yu, W.-P. Gao, N. Wang, J.-J. Yang, X.-S. Qu, X. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **35** (2013) 38
- [106] L. Li, B.-B. Guo, G. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **35** (2013) 351
- [107] T.-T. Li, S.-L. Cai, R.-H. Zeng, S.-R. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **48** (2014) 40
- [108] M. Buczkowska, A. Bodtke, U. Lindequist, M. Gdaniec, P. J. Bednarski. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **344** (2011) 605

- [109] M. P. Batten, A. J. Canty, K. J. Cavell, T. Ruther, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 1710
- [110] T. A. Zevaco, R. Trotzki, H. Gorls, E. Dinjus, *Inorg. Chem. Commun.* **1** (1998) 30
- [111] X. Feng, L.-L. Zhou, L.-Y. Wang, J.-G. Zhou, Z.-Q. Shi, J.-J. Shang, *Inorg. Chim. Acta* **394** (2013) 696
- [112] S. Das, S. Karmakar, S. Mardanya, D. Saha, S. Baitalik, *Polyhedron* **76** (2014) 55
- [113] Z. Xia, Q. Wei, Q. Yang, C. Qiao, S. Chen, G. Xie, G. Zhang, C. Zhoub, S. Gao, *Cryst. Eng. Comm.* **15** (2013) 86
- [114] J. Ye, Q. Wang, H. Gao, X. Lu, W. Gong, Y. Lin, G. Ning, *Inorg. Chim. Acta* **384** (2012) 1
- [115] K. Zhang, Z. Yang, . Wang, S.-B. Sun, Y.-D. Li, T. Li, Z. Liu, J. An, *Spectrochim. Acta A* **124** (2014) 59
- [116] L. D. Chebrolu, S. Thurakkal, H. S. Balaraman, R. Danaboyina. *Sens. Actuators B* **204** (2014) 480
- [117] M. Hranjec, E. Horak, M. Tireli, G. Pavlović, G. Karminski-Zamola. *Dyes Pigm.* **95** (2012) 644
- [118] F. E. O. Suliman, S. N. Al-Busafi, M. Al-Risi, K. N. Al-Badi, *Dyes Pigm.* **92** (2012) 1153
- [119] A. Mishra, N. Periasamy, M. P. Patankar, K. L. Narasimhan, *Dyes Pigm.* **66** (2005) 89
- [120] M. R. Ganjali, V. K. Gupta, M. Hosseini, Z. Rafiei-Sarmazdeh, F. Faridbod, H. Goldoozf, A. R. Badiei, P. Norouzi, *Talanta* **88** (2012) 684
- [121] G. Wang, Y. He, L. Yang, B. Qi, *J. Lumin.* **129** (2009) 1192
- [122] M. Cuba, U. Rathinavalli, K. Thangaraju, G. Muralidharan, *J. Lumin.* **153** (2014) 188
- [123] M. Cölle, C. Gärditz, *J. Lumin.* **110** (2004) 200
- [124] H.-L. Gao, S.-X. Jiang, Y.-M. Hu, F.-F. Li, Q.-Q. Zhang, X.-Y. Shi, J.-Z. Cui, *Inorg. Chem. Commun.* **44** (2014) 58
- [125] M. N. Soares Jr., E. F. Moscardini, L. P. Mercuri, I. A. Bagatin, *Mater. Sci. Eng. C* **33** (2013) 2213
- [126] Q. Wu, R. Guo, H. Zhang, *Opt. Mater.* **30** (2008) 870
- [127] J. Luo, C. Zhang, C. Yan, M. Lu, *Synth. Met.* **162** (2012) 431
- [128] Y. He, C. Zhong, A. He, Y. Zhou, H. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **114** (2009) 261
- [129] S. K. Behzad, E. Najafi, M. M. Amini, M. Janghour, E. Mohajerani, S. W. Ng, *J. Lumin.* **156** (2014) 219
- [130] C.-J. Xu, B.-G. Li, J.-T. Wan, Z.-Y. Bu, *J. Lumin.* **131** (2011) 1566

- [131] R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **34** (1986) 3858
- [132] D. Donges, J. K. Nagle, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 3040
- [133] H. Yersin, D. Donges, J. K. Nagle, R. Sitters, M. Glasbeek, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 770
- [134] J. Xiang, L. T.-L. Lo, C.-F. Leung, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, T.-C. Lau, *Organometallics* **31** (2012) 7101
- [135] C.-F. Leung, S.-M. Ng, J. Xiang, W.-Y. Wong, M. H.-W. Lam, C.-C. Ko, T.-C. Lau, *Organometallics* **28** (2009) 5709
- [136] J. E. Nycz, G. J. Malecki, *J. Mol. Struct.* 1032 (2013) 159
- [137] J. E. Nycz, M. Szala, G. J. Małecki, M. Nowak, J. Kusz, *Spectrochim. Acta A* **117** (2014) 351
- [138] M. Szala, J. E. Nycz, G. J. Małecki, *J. Mol. Struct.* **1071** (2014) 34
- [139] J. G. Małecki, A. Maroń, J. Palion, J. E. Nycz, M. Szala, *Transition Met. Chem.* **39** (2014) 755
- [140] N. Ahmad, J. J. Levinson, S. D. Robinson, M. F. Uttely, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 48
- [141] T. A. Stephenson, G. Wilkonson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28** (1966) 945
- [142] CrysAlis RED, Oxford Diffraction Ltd., Version 1.171.29.2
- [143] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339G
- [144] M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112G
- [145] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- [146] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648
- [147] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785
- [148] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acc.* **97** (1997) 119

- [149] M. E. Casida, in: J. M. Seminario (Ed.), *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1996, p. 391
- [150] E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold, NBO (version 3.1)
- [151] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner. *J. Comp. Chem.* **29** (2008) 839
- [152] J.G. Małecki, *Polyhedron* **29** (2010) 2489
- [153] J.G. Małecki, R. Kruszyński, D. Tabak, J. Kusz, *Polyhedron* **26** (2007) 5120
- [154] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, VI edycja, Nowy Jork, Wiley, 2009
- [155] M. Boča, R. F. Jameson, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 290



## **7 ŻYCIORYS I DORÓBEK NAUKOWY**

### **Dane personalne**

Data urodzenia: **04.07.1985**  
Adres: **Sztorcowa 7**  
**42-525 Dąbrowa Górnicza**  
**Polska**  
E-mail: **ank806@wp.pl**

### **Wykształcenie**

Od 2011 **Uniwersytet Śląski (Katowice, Polska)**  
Wydział: Matematyki, Fizyki i Chemii  
Studia doktoranckie

2006 - 2011 **Uniwersytet Śląski (Katowice, Polska)**  
Wydział: Matematyki, Fizyki i Chemii  
Kierunek: Chemia ogólna  
Specjalizacja: Fizykochemia faz skondensowanych  
Studia jednolite magisterskie

2004 - 2006 **Szkoła Policealna Województwa Śląskiego nr 2 (Katowice, Polska)**  
Wydział: Techniki Farmaceutycznej

2000 - 2004 **II LO im. Stefana Żeromskiego (Dąbrowa Górnicza, Polska)**

### **Staże i praktyki**

01.05.2013-31.07.2013 **udział w programie LLP-ERASMUS**  
**Ångström Laboratory, Uppsala University**  
**(Uppsala, Szwecja)**

01.07.2011-30.09.2011 udział w programie UPGOW (Uniwersytet Partnerem  
Gospodarki Opartej na Wiedzy)  
Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze Sp. z o.o.  
(Dąbrowa Górnicza, Polska)  
laborant-stażysta

02.08.2010 – 22.08.2010 Saint Gobain Glass Polska Sp. z o.o. (Dąbrowa Górnicza,  
Polska)  
praktykant w laboratorium chemicznym

01.07.2010 – 30.07.2010 Drewnex Recycling Plastics (Dąbrowa Górnicza, Polska)  
praktykant w laboratorium chemicznym

### Nagrody i stypendia:

1. Stypendium Ministra za wybitne osiągnięcia na rok akademicki 2013/2014 dla doktorantów (2013/2014)
2. Stypendium w projekcie 'Uniwersytet partnerem gospodarki opartej na wiedzy' (2012/2013)
3. Stypendium w projekcie 'Współpraca drogą do innowacji' (2014)

### Dorobek naukowy:

#### Publikacje:

1. J. G. Małecki, **A. Maroń**, Molecular and spectroscopic properties of chloride and thiocyanate hydridecarbonyl ruthenium(II) complexes with pyridine derivatives ligands, *Polyhedron*, 2011, **30**, 1225-1232 (*IF*=2.033)
2. J. G. Małecki, **A. Maroń**, Spectroscopic, structure and DFT studies of palladium(II) complexes with pyridine-type ligands, *Transition Met. Chem.*, 2011, **36**, 297-305 (*IF*=1.166)
3. J.G. Małecki, **A. Maroń**, Study on molecular and electronic structures, and spectroscopic properties of azide ruthenium complexes with pyridine and  $\beta$ -picoline ligands, *Polyhedron*, 2012, **31**, 44-50 (*IF*=2.057)
4. J. G. Małecki, **A. Maroń**, Synthesis, characterization and molecular structure of ruthenium complexes containing imidazole-2-carboxylic acid derivatives, *Polyhedron*, 2012, **40**, 125-133 (*IF*=2.057)
5. J. G. Małecki, **A. Maroń**, M. Serda, M. Dolezal, J. Polański, Synthesis, characterization and molecular structure of Ru(II) complex with benzoylpyrazine carboxylic acid derivatives, *Polyhedron*, 2012, **41**, 104-114 (*IF*=2.057)
6. J. G. Małecki, **A. Maroń**, Synthesis and characterizations of hydride carbonyl ruthenium(II) complexes with (benzimidazol-2-yl)-pyridine ligand, *Polyhedron*, 2012, **44**, 221-227 (*IF*=2.057)
7. J. G. Małecki, S. Krompiec, **A. Maroń**, M. Penkala, Synthesis, molecular, spectroscopic and catalytic characterization of ruthenium(II) complexes with pyridine-2-carboxylic acid derivatives ligands, *Polyhedron*, 2012, **48**, 21-30 (*IF*=2.057)
8. J. G. Małecki, **A. Maroń**, A ruthenium(II) hydride carbonyl complex with 4-phenylpyrimidine as co-ligand, *Transition Met. Chem.*, 2012, **37**, 727-734 (*IF*=1.166)
9. J.G. Małecki, **A. Maroń**, S. Krompiec, M. Filapek, M. Penkala, B. Marcol, Synthesis, characterizations and catalytic applications of hydridecarbonyl ruthenium(II) complexes with imidazole carboxylic acid derivative ligands, *Polyhedron*, 2013, **49**, 190-199 (*IF*=1.813)
10. J.G. Małecki, **A. Maroń**, Characterization, molecular structures and fluorescent properties of Pd(II) and Ni(II) complexes with

- 1-benzyl-2-methylimidazole, *Polyhedron*, 2013, **50**, 452-460 (**IF=1.813**)
11. J.G. Małecki, **A. Maroń**, Synthesis and spectroscopic characterization of a hydride carbonyl ruthenium(II) complex with 2-methyl-4(5)nitroimidazole as a co-ligand, *Polyhedron*, 2013, **55**, 18-23 (**IF=1.813**)
  12. J. G. Małecki, **A. Maroń**, M. Serda, J. Polański, Ruthenium(II) carbonyl complexes with thiosemicarbazone ligands, *Polyhedron*, 2013, **56**, 44-54 (**IF=1.813**)
  13. J. G. Małecki, **A. Maroń**, I. Gryca, A. Mori, T. Suzuki, Ruthenium(II) complexes with quinoline carboxylate as a co-ligand, *Polyhedron*, 2013, **62**, 188-202 (**IF=1.813**)
  14. J.G. Małecki, **A. Maroń**, Chloride and pseudohalide hydride-carbonyl ruthenium(II) complexes with 4-pyrrolidinopyridine as co-ligand, *Transition Met. Chem.*, 2013, **38**, 133-142 (**IF=1.184**)
  15. J.G. Małecki, **A. Maroń**, Synthesis, crystal, molecular, and electronic structures of hydride carbonyl ruthenium(II) complexes with pseudohalide ligands, *Transition Met. Chem.*, 2013, **38**, 419-428 (**IF=1.184**)
  16. J. G. Małecki, **A. Maroń**, I. Gryca, M. Serda, Characterization of Pd<sup>II</sup> complex with (*E*)-8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde *O*-benzyl oxime, *Mendeleev Communications*, 2014, **24**, 26-28 (**IF=1.052**)
  17. J. G. Małecki, **A. Maroń**, J. Palion, J. E. Nycz, M. Szala, A copper(I) phosphine complex with 5,7-dinitro-2-methylquinolin-8-ol as co-ligand, *Transition Met. Chem.*, 2014, **39**, 755-762 (**IF=1.402**)
  18. **A. Maroń**, J. G. Małecki, Spectroscopic characterization of chloride and pseudohalide ruthenium(II) complexes with 4-(4-nitrobenzyl)pyridine, *Transition Met. Chem.*, 2014, **39**, 831-841 (**IF=1.402**)
  19. **A. Maroń**, J. G. Małecki, Luminescent azide and thiocyanate phosphine complexes of ruthenium(II) with acetonitrile as co-ligand, *Polyhedron*, 2015, **85**, 549-559 (**IF=2.047**)
  20. J. G. Małecki, **A. Maroń**, J. Kusz, Phosphorescence of a ruthenium(II) hydride-carbonyl complex with 3-hydroxy-2-quinolinecarboxylic acid as a co-ligand, *Mendeleev Communications*, 2015, **25**, 103-105 (**IF=1.154**)
  21. J. G. Małecki, I. Łakomska, **A. Maroń**, M. Szala, M. Fandzloch, J. E. Nycz, Phosphorescent emissions of phosphine copper(I) complexes bearing 8-hydroxyquinoline carboxylic acid analogue ligands, *Journal of Luminescence*, 2015, **161**, 382-388 (**IF=2.367**)
  22. **A.M. Maroń**, J.G. Małecki, M.A. Szala, J.E. Nycz, Luminescent phosphine ruthenium(II) complexes with 8-hydroxyquinoline derivative ligands, *Journal of Luminescence*, 2015, , doi:10.1016/j.jlumin.2014.12.026 (**IF=2.367**)

## Konferencje:

1. **Anna Maroń**: The spectral characterization of hydride carbonyl

ruthenium(II) complex with 2-methyl-4(5)-nitroimidazol as co-ligand. XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry, Karpacz 03-07.12.2012 (prezentacja ustna)

2. **Anna Maroń**, Jan Grzegorz Małecki: Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of hydride carbonyl ruthenium(II) complexes with pseudohalide ligands, 54 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 05-06.07.2012 (poster)
3. **Anna Maroń**: The new ruthenium(II) complex with 4-phenylpyrimidine ligand. Pomiedzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików. Chorzów 05-10-2012 (poster)
4. **A. Maroń**, J. G. Małecki, J. Nycz, M. Szala. Luminescent phosphine ruthenium(II) complexes with 8-hydroxyquinoline derivatives ligands. 17<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. Wrocław, 13-18 lipca 2014

## 8 MATERIAŁY DODATKOWE

### 1. Dane krystalograficzne otrzymanych fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)

### 2. Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych rutenu(II)

a. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ),  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) (1 – 6)

b. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeImH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (7),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{BImH})(\text{PPh}_3)_2]$  (8),  $[\text{RuH}(\text{CO})(6\text{-OHpicH})(\text{PPh}_3)_2]$  (9)

c. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych *cis*- $[\text{Ru}(3\text{-OHpicH})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (10) oraz *cis*- $[\text{Ru}(\text{BImH})_2(\text{PPh}_3)_2]$  (11)

d. wybrane długości wiązań [ $\text{\AA}$ ] i kąty [ $^\circ$ ] w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$  (12),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{quinH})(\text{PPh}_3)_2]$  (13),  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (14), *cis*- $[\text{Ru}(\text{isoqCOO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (15), *trans*- $[\text{Ru}(\text{isoqCOO})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (16), *cis*- $[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (17) oraz *trans*- $[\text{Ru}(\text{quinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (18)

e. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych (19) – (22)

f. wybrane eksperymentalne długości wiązań [ $\text{\AA}$ ] i kąty [ $^\circ$ ] w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{pyCHPhNO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (23),  $[\text{RuH}(\text{NCO})(\text{CO})(\text{pyCHPhNO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (24),  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{pyCHPhNO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  (25)

g. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań [ $\text{\AA}$ ] i kąty [ $^\circ$ ] w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  (26),  $[\text{RuH}(\text{N}_3)(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2]$  (27) oraz  $[\text{RuH}(\text{NCS})(\text{CO})(\text{pirpy})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (28)

h. Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań [ $\text{\AA}$ ] i kąty [ $^\circ$ ] związków koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (29) oraz  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{bzimpy})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (30).

### 3. Wewnętrzcząsteczkowe oddziaływania warstwowe typu $\pi \cdots \pi$

### 4. Diagramy gęstości stanów (DOS) związków koordynacyjnych rutenu(II)

### 5. Krzywe zaniku luminescencji związków koordynacyjnych rutenu(II)

6. Widma ekscytacji i emisji związków koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeImH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (7),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{BImH})(\text{PPh}_3)_2]$  (8), *cis*- $[\text{Ru}(\text{BImH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (11),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$  (12), *trans*- $[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (16) w temperaturze pokojowej

## 1.Dane krystalograficzne otrzymanych fosfinowych związków koordynacyjnych rutenu(II)

	1	2	3	4	5
Wzór sumaryczny	C <sub>55</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>3</sub> Ru	C <sub>56</sub> H <sub>46</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Ru	C <sub>39</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> Ru	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> RuS; CH <sub>4</sub> O	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Ru
CCDC	871975	910264	993021	993022	993023
Masa molowa	958,93	958,92	737,71	785,80	791,78
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> <sub>2</sub> /c	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>	<i>C</i> 2/c
a/Å, b/Å, c/Å	26,5946(8); 12,6847(4); 27,5047(11)	12,7705(3); 14,8409(4); 25,0460(8)	9,2635(4); 11,6967(6); 17,1466(9)	12,2785(5); 14,3956(4); 21,5606(9)	24,8728(7); 16,4049(4); 18,7241(5)
α°, β°, γ°	90,00; 94,681(3); 90,00	90,00; 91,478(3); 90,00	85,397(4); 77,728(3); 73,323(4)	90,00; 98,183(4); 90,00	90,00; 98,311(3); 90,00
Objętość /Å <sup>3</sup>	9247,6(6)	4745,3(2)	1738,69(15)	3772,2(3)	7559,9(4)
Z	8	4	2	4	8
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,378	1,342	1,409	1,384	1,391
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,486	0,474	0,580	0,593	0,540
F(000)	3952	1976	756	1616	3248
Rozmiary monokryształu [mm]	0,14 x 0,09 x 0,07	0,17 x 0,11 x 0,07	0,11 x 0,10 x 0,04	0,16 x 0,08 x 0,04	0,15 x 0,12 x 0,06
Zakresθ [°]	3,27 - 25,05	3,47 - 25,05	3,41 - 25,05	3,35 - 25,05	3,51 - 25,05
Zakres wskaźników Millera	-31 ≤ h ≤ 31; -12 ≤ k ≤ 15; -31 ≤ l ≤ 32	-15 ≤ h ≤ 12; -17 ≤ k ≤ 17; -29 ≤ l ≤ 29	-11 ≤ h ≤ 9; -13 ≤ k ≤ 13; -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 14; -17 ≤ k ≤ 17; -25 ≤ l ≤ 19	-29 ≤ h ≤ 29; -16 ≤ k ≤ 16; -21 ≤ l ≤ 22
Liczba zmierzonych refleksów	39799	22764	13274	13322	16408
Liczba niezależnych refleksów	16321 [R(int)=0,0430]	8381 [R(int)=0,0335]	6122 [R(int) = 0,0469]	5316 [R(int) = 0,0242]	6669[R(int)=0,0288]
Dane/parametry uściślane	16321/0/1143	8381/0/572	6122/0/429	5316/2/449	6669/0/462
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,006	1,048	0,949	1,025	1,067
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0456; wR <sub>2</sub> = 0,0925	R <sub>1</sub> = 0,0471; wR <sub>2</sub> = 0,0842	R <sub>1</sub> = 0,0422; wR <sub>2</sub> = 0,0783	R <sub>1</sub> = 0,0328; wR <sub>2</sub> = 0,0764	R <sub>1</sub> = 0,0382; wR <sub>2</sub> = 0,0802
R <sub>all</sub>	R <sub>1</sub> = 0,0768; wR <sub>2</sub> = 0,1015	R <sub>1</sub> = 0,0711; wR <sub>2</sub> = 0,0909	R <sub>1</sub> = 0,0652; wR <sub>2</sub> = 0,0829	R <sub>1</sub> = 0,0434; wR <sub>2</sub> = 0,0807	R <sub>1</sub> = 0,0565; wR <sub>2</sub> = 0,0852
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	1,007/-0,509	0,542/-0,364	0,607/-0,497	0,468/-0,436	0,626/-0,360

	6	7	8	9	10
Wzórsumaryczny	C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> RuS <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>45</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>43</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru
CCDC	993024	854203	854210	854426	892040
Masa molowa	823,88	811,78	815,77	792,73	901,81
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny	Ortorombowy	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
a/Å, b/Å, c/Å	22,8372(8); 9,6512(3); 18,7430(6)	12,1574(5); 16,5534(4); 19,5382(9)	10,6695(7); 12,1113(7); 31,2754(14)	11,9875(10); 15,5353(12); 19,5857(19)	12,1088(4); 27,8177(11); 12,5325(5)
α/°, β/°, γ/°	90,00; 108,953(4); 90,00	92,527(3); 97,790(4); 90,006(3)	83,049(4); 88,330(4); 86,166(5)	90,00	90,00; 90,487(3); 90,00
Objętość /Å	3907,1(2)	3891,8(3)	4001,9(4)	3647,4(5)	4221,3(3)
Z	4	4	4	4	4
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,401	1,385	1,354	1,444	1,419
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,625	0,529	0,513	0,562	0,499
F(000)	1688	1672	1672	1624	1848
Rozmiary monokryształu [mm]	0,15 x 0,15 x 0,05	0,28 × 0,19 × 0,08	0,38 × 0,09 × 0,07	0,19 x 0,11 x 0,10	0,43 x 0,10 x 0,08
Zakres θ [°]	3,41 - 25,05	3,38 - 25,05	3,38 - 25,05	3,35–25,05	3,35–25,05
Zakres wskaźników Millera	-27 ≤ h ≤ 27; -11 ≤ k ≤ 9; -22 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14; -19 ≤ k ≤ 19; -23 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12; -14 ≤ k ≤ 14; -37 ≤ l ≤ 36	-14 ≤ h ≤ 14; -18 ≤ k ≤ 18; -23 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14; -33 ≤ k ≤ 32; -14 ≤ l ≤ 14;
Liczba zmierzonych refleksów	19489	35256	36636	19550	21168
Liczba niezależnych refleksów	6909 [R(int) = 0,0472]	13747[R(int) = 0,0447]	14157[R(int) = 0,0672]	6389[R(int) = 0,0804]	7336[R(int) = 0,0326]
Dane/parametry uściślane	6909/0/462	13747/0/951	14157/0/963	6389/0/465	7336/0/534
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,027	1,066	1,142	1,035	1,044
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> =0,0495; wR <sub>2</sub> = 0,1226	R <sub>1</sub> = 0,0507; wR <sub>2</sub> = 0,1095	R <sub>1</sub> = 0,0691; wR <sub>2</sub> = 0,1128	R <sub>1</sub> = 0,0480; wR <sub>2</sub> = 0,1034	R <sub>1</sub> = 0,0320; wR <sub>2</sub> = 0,0732
R <sub>all</sub>	R <sub>1</sub> = 0,0629; wR <sub>2</sub> = 0,1304	R <sub>1</sub> = 0,0766; wR <sub>2</sub> = 0,1186	R <sub>1</sub> = 0,0886; wR <sub>2</sub> = 0,1291	R <sub>1</sub> = 0,0862; wR <sub>2</sub> = 0,1408	R <sub>1</sub> = 0,0463; wR <sub>2</sub> = 0,0801
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	1,688/-0,942	0,747/-0,889	1,332/-1,781	1,090/-1,185	0,468/-0,424

	11	12	13	14	15
Wzórsumaryczny	C <sub>52</sub> H <sub>40</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru; CH <sub>4</sub> O; H <sub>2</sub> O	C <sub>47</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>47</sub> H <sub>37</sub> NO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru; H <sub>2</sub> O	C <sub>47</sub> H <sub>36</sub> ClNO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru; 2(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>56</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru; H <sub>2</sub> O
CCDC	850289	908709	935097	935098	908710
Masa molowa	997,95	826,79	844,80	925,31	987,94
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Trójskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
a/Å, b/Å, c/Å	11,2946(10); 11,7551(7); 17,8029(13)	12,0424(3); 16,8952(4); 19,3162(4)	11,6673(5); 12,3026(6); 15,7332(6)	18,4655(5); 22,6802(7); 20,6764(6)	17,2202(8); 13,0155(4); 20,9227(9)
α/°, β/°, γ/°	91,873(5); 97,117(7); 91,527(6)	89,3067(17); 81,8370(18); 89,8099(18)	102,693(4); 105,663(3); 103,784(4)	90; 91,974(3); 90	90; 96,245(5); 90
Objętość /Å	2343,1(3)	3889,91(16)	2012,05(18)	8654,2(4)	4661,6(3)
Z	2	4	2	8	4
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,414	1,412	1,394	1,420	1,408
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,459	0,529	0,514	0,546	0,458
F(000)	1028	1696	868	3808	2032
Rozmiary monokryształu [mm]	0,31 × 0,11 × 0,07	0,20 × 0,08 × 0,05	0,13 × 0,10 × 0,06	0,32 × 0,19 × 0,12	0,18 × 0,12 × 0,05
Zakres θ [°]	3,47–25,05	3,40–25,05	3,43–25,05	3,43–25,05	3,31–25,05
Zakres wskaźników Millera	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 14; -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 14; -20 ≤ k ≤ 20; -23 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 13; -18 ≤ l ≤ 18	-21 ≤ h ≤ 22; -27 ≤ k ≤ 25; -24 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20; -15 ≤ k ≤ 15; -24 ≤ l ≤ 20
Liczba zmierzonych refleksów	24673	32913	15139	41534	19177
Liczba niezależnych refleksów	8266 (0,0572)	13743 (0,0299)	7105 (0,0519)	15276 (0,0313)	8244 (0,0534)
Dane/parametry uściślane	8266/0/600	13743/0/981	7105/0/503	15276/0/1071	8244/0/598
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,165	1,025	0,979	1,059	1,022
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0524; wR <sub>2</sub> = 0,1079	R <sub>1</sub> = 0,0333 wR <sub>2</sub> = 0,0702	R <sub>1</sub> = 0,0432 wR <sub>2</sub> = 0,0774	R <sub>1</sub> = 0,0420 wR <sub>2</sub> = 0,0942	R <sub>1</sub> = 0,0564 wR <sub>2</sub> = 0,1337
R <sub>all</sub>	R <sub>1</sub> = 0,0786 wR <sub>2</sub> = 0,1156	R <sub>1</sub> = 0,0518 wR <sub>2</sub> = 0,0748	R <sub>1</sub> = 0,0801 wR <sub>2</sub> = 0,0862	R <sub>1</sub> = 0,0622 wR <sub>2</sub> = 0,1032	R <sub>1</sub> = 0,0991 wR <sub>2</sub> = 0,1503
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	1,289/-0,933	0,536/-0,360	0,511/-0,427	0,619/-0,461	0,985/-0,730



	16	17	18	19	20
Wzórsumaryczny	C <sub>56</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru; C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2(C <sub>56</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru); 2(CH <sub>3</sub> OH); H <sub>2</sub> O	C <sub>56</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru; CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> ClNO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>49</sub> H <sub>41</sub> NO <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru
CCDC	933176	918100	935099	1026049	1026050
Masa molowa	1028,00	2021,95	1054,85	891,25	870,84
Układ krystalograficzny	Ortorombowy	Jednoskośny	Trójskośny	Ortorombowy	Ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> bcn	<i>I</i> 2/a	<i>P</i> -1	<i>P</i> bca	<i>P</i> bca
a/Å, b/Å, c/Å	15,6014(8); 17,7123(10); 17,8519(12)	21,4563(5); 13,1734(4); 34,3821(10)	11,2622(12); 12,3608(10); 17,2451(14)	19,4466(4); 16,3361(3); 25,7012(5)	19,4444(10); 16,4606(6); 25,4737(7)
α/°, β/°, γ/°	90; 90; 90	90; 91,877(2); 90	89,870(3); 89,996(4); 77,732(4)	90; 90; 90	90; 90; 90
Objętość /Å <sup>3</sup>	4933,2(5)	9713,0(5)	2345,9(4)	8164,8(3)	8153,3(5)
Z	4	4	2	8	8
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,384	1,383	1,493	1,450	1,419
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,435	0,442	0,569	0,574	0,510
F(000)	2120	4168	1080	3648	3584
Rozmiary monokryształu [mm]	0,16 × 0,08 × 0,06	0,35 × 0,17 × 0,14	0,35 × 0,30 × 0,25	0,22 x 0,20 x 0,12	0,10 x 0,06 x 0,05
Zakres θ [°]	3,47–25,05	3,48–25,05	3,00–27,48	3,35 – 25,05	3,34 – 25,05
Zakres wskaźników Millera	-18 ≤ h ≤ 12; -14 ≤ k ≤ 21; -21 ≤ l ≤ 14	-25 ≤ h ≤ 25; -15 ≤ k ≤ 15; -40 ≤ l ≤ 39	-14 ≤ h ≤ 14; -14 ≤ k ≤ 16; -22 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ h ≤ 23; -19 ≤ k ≤ 18; -28 ≤ l ≤ 30	-23 ≤ h ≤ 20; -19 ≤ k ≤ 17; -30 ≤ l ≤ 30
Liczba zmierzonych refleksów	10594	23078	23296	33093	33078
Liczba niezależnych refleksów	4227 (0,0464)	8577 (0,0368)	10639 (0,0737)	7215 [R(int) = 0,0419]	7198 [R(int) = 0,0605]
Dane/parametry uściślane	4227/0/315	8577/1/615	10639/0/625	7215/0/520	7198/0/521
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,019	1,035	1,065	1,058	0,997
R <sub>obs</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0491 wR <sub>2</sub> = 0,1143	R <sub>1</sub> = 0,0376 wR <sub>2</sub> = 0,0984	R <sub>1</sub> = 0,0480 wR <sub>2</sub> = 0,1263	R <sub>1</sub> = 0,0362; wR <sub>2</sub> = 0,0831	R <sub>1</sub> = 0,0376; wR <sub>2</sub> = 0,0759
R <sub>all</sub>	R <sub>1</sub> = 0,0732 wR <sub>2</sub> = 0,1365	R <sub>1</sub> = 0,0546 wR <sub>2</sub> = 0,1064	R <sub>1</sub> = 0,0522 wR <sub>2</sub> = 0,1327	R <sub>1</sub> = 0,0503; wR <sub>2</sub> = 0,0901	R <sub>1</sub> = 0,0678; wR <sub>2</sub> = 0,0836
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	0,860/-1,971	1,049/-0,534	1,644/-0,994	0,471/-0,346	0,402/-0,341

	21	22	23	24	25
Wzórsumaryczny	C <sub>47</sub> H <sub>39</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru; CH <sub>4</sub> O	C <sub>47</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>49</sub> H <sub>41</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>50</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>50</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> RuS
CCDC	1026051	1026052	978367	978365	978366
Masa molowa	844,84	902,81	904,30	910,87	926,93
Układ krystalograficzny	Trójskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Jednoskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>C</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>C</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å, <i>b</i> /Å, <i>c</i> /Å	10,5935(3); 13,1347(5); 16,6393(6)	21,4118(10); 10,8885(4); 19,1422(9)	9,6791(4); 38,6997(13); 35,4623(16)	10,1700(5); 22,5135(8); 19,6361(14)	9,8744(14); 9,9679(9); 23,4817(19)
<i>α</i> /°, <i>β</i> /°, <i>γ</i> /°	108,373(3); 94,649(3); 110,247(3)	90,00; 113,066(6); 90,00	90; 96,626(5); 90	90; 104,934(6); 90	99,318(7); 101,484(9); 90,555(9)
Objętość /Å	2013,90(14)	4106,1(3)	13194,7(9)	4344,1(4)	2233,0(4)
<i>Z</i>	2	4	12	4	2
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,393	1,460	1,366	1,393	1,379
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,512	0,514	0,533	0,483	0,515
<i>F</i> (000)	872	1848	5568	1872	952
Rozmiary monokryształu [mm]	0,19 x 0,08 x 0,05	0,27 x 0,20 x 0,07	0,27 x 0,15 x 0,08	0,17 x 0,11 x 0,05	0,46 x 0,08 x 0,05
Zakres <i>θ</i> [°]	3,31 – 25,05	3,41 – 25,05	3,29 – 25,05	3,35 – 25,05	3,45 – 25,05
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12; -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15; -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25; -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12; -19 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11; -46 ≤ <i>k</i> ≤ 38; -42 ≤ <i>l</i> ≤ 42	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 10; -21 ≤ <i>k</i> ≤ 26; -16 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11; -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11; -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Liczba zmierzonych refleksów	16831	23450	57882	18391	20738
Liczba niezależnych refleksów	7118 [R(int) = 0,0406]	7253 [R(int) = 0,0436]	23344 [R <sub>(int)</sub> = 0,0886]	7664 [R <sub>(int)</sub> = 0,0589]	7894 [R <sub>(int)</sub> = 0,0393]
Dane/parametry uściślane	7118/0/503	7253/0/537	23344 / 0 / 1579	7664 / 0 / 545	7894 / 0 / 545
Dobroć dopasowania oparta na <i>F</i> <sup>2</sup>	0,952	1,039	0,959	0,959	1,041
<i>R</i> <sub>obs</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0372; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0635	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0418; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1022	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0698; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1251	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0552 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1116	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0436 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0967
<i>R</i> <sub>all</sub>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0609; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,0685	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0685; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1133	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1478; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1544	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1037; w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1283	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0606 w <i>R</i> <sub>2</sub> = 0,1039
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	0,514/-0,303	0,640/-0,434	0,955/-0,454	0,877/-0,454	0,485/-0,272

	26	27	28	29	30
Wzórsumaryczny	C <sub>46</sub> H <sub>43</sub> ClN <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Ru	C <sub>46</sub> H <sub>43</sub> N <sub>5</sub> OP <sub>2</sub> Ru	C <sub>47</sub> H <sub>43</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub> RuS;CH <sub>4</sub> O	C <sub>57</sub> H <sub>48</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>57</sub> H <sub>47</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
CCDC	879949	879950	879951	871977	871976
Masa molowa	838,28	844,86	892,96	1033,46	997,01
Układ krystalograficzny	Jednoskośny	Trójskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	<i>P</i> <sub>2</sub> /c	<i>P</i> -1	<i>P</i> <sub>2</sub> /n	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a/Å, b/Å, c/Å	11,6572(3); 17,0884(5); 21,0013(7)	11,5143(2); 17,6052(5); 21,1442(6)	13,2170(3); 14,4012(4); 23,7666(5)	11,2286(5); 12,1197(6); 19,4523(9)	11,2284(4); 11,9902(3); 19,1843(5)
α°, β°, γ°	90; 106,004(3); 90	92,898(2); 103,831(2); 91,874(2)	90; 101,358(3); 90	74,554(4); 74,374(4); 86,348(4)	108,170(2); 104,036(2); 93,391(2)
Objętość /Å	4021,4(2)	4152,14(18)	4435,15(19)	2457,2(2)	2355,15(12)
Z	4	4	4	2	2
Gęstość obliczona [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,385	1,352	1,337	1,397	1,406
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	0,573	0,496	0,514	0,487	0,451
F(000)	1728	1744	1848	1064	1028
Rozmiary monokryształu [mm]	0,09 x 0,07 x 0,04	0,20 x 0,14 x 0,05	0,24 x 0,14 x 0,09	0,20 x 0,12 x 0,04	0,17 x 0,14 x 0,06
Zakres θ [°]	3,64 – 25,05	3,34 – 25,05	3,40 – 25,05	3,38 - 25,05	3,34 - 25,05
Zakres wskaźników Millera	-11 ≤ h ≤ 13; -15 ≤ k ≤ 20; -23 ≤ l ≤ 25	-13 ≤ h ≤ 13; -15 ≤ k ≤ 15; -25 ≤ l ≤ 25	-15 ≤ h ≤ 15; -14 ≤ k ≤ 17; -28 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 14; -23 ≤ l ≤ 23	-13 ≤ h ≤ 13; -14 ≤ k ≤ 14; -22 ≤ l ≤ 22
Liczba zmierzonych refleksów	17597	38951	22799	20130	26607
Liczba niezależnych refleksów	7079 [R <sub>(int)</sub> = 0,0287]	14678 [R <sub>(int)</sub> = 0,0315]	7833 [R <sub>(int)</sub> = 0,0326]	8700 [R <sub>(int)</sub> = 0,0514]	8328 [R <sub>(int)</sub> = 0,0366]
Dane/parametry uściślone	7079 / 0 / 482	14678 / 0 / 999	7833/ 0/ 520	8700/0/619	8328/0/610
Dobroć dopasowania oparta na F <sup>2</sup>	1,018	1,034	1,040	1,060	1,027
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0,0306; wR <sub>2</sub> = 0,0677	R <sub>1</sub> = 0,0342; wR <sub>2</sub> = 0,0766	R <sub>1</sub> = 0,0359 wR <sub>2</sub> = 0,0819	R <sub>1</sub> = 0,0521; wR <sub>2</sub> = 0,1161	R <sub>1</sub> = 0,0311; wR <sub>2</sub> = 0,0762
R <sub>all</sub>	R <sub>1</sub> = 0,0475; wR <sub>2</sub> = 0,0721	R <sub>1</sub> = 0,0511; wR <sub>2</sub> = 0,0815	R <sub>1</sub> = 0,0525 wR <sub>2</sub> = 0,0883	R <sub>1</sub> = 0,0832; wR <sub>2</sub> = 0,1275	R <sub>1</sub> = 0,0408; wR <sub>2</sub> = 0,0797
Pozostałość/minimum gęstości elektronowej	0,328/-0,268	0,446/-0,387 and -0,387	0,677/-0,496 0,677 and -0,496	0,79/-0,42	0,53/-0,36

## 2. Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych rutenu(II)

a. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ ),  $[\text{RuH}(\text{X})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$  oraz  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ )

(1)					(2)		
Długość wiązania[Å]							
exp		exp		calc	exp		calc
Ru(1)-C(1)	1,855(4)	Ru(2)-C(61)	1,896(4)	1,868	Ru(1)-C(1)	1,834(4)	1,862
Ru(1)-N(1)	2,124(3)	Ru(2)-N(61)	2,079(3)	2,168	Ru(1)-N(1)	2,099(3)	2,140
Ru(1)-P(1)	2,3868(9)	Ru(2)-P(61)	2,3538(10)	2,464	Ru(1)-P(1)	2,3970(9)	2,457
Ru(1)-P(2)	2,3605(9)	Ru(2)-P(62)	2,4020(10)	2,456	Ru(1)-P(2)	2,3516(10)	2,442
Ru(1)-P(3)	2,5073(9)	Ru(2)-P(63)	2,4950(10)	2,622	Ru(1)-P(3)	2,4857(9)	2,646
Ru(1)-H(1)	1,48(3)	Ru(2)-H(2)	1,63(3)	1,597	Ru(1)-H(1)	1,57(3)	1,597
O(1)-C(1)	1,146(4)	O(61)-C(61)	1,127(4)	1,167	O(1)-C(1)	1,161(4)	1,166
N(1)-N(2)	1,187(4)	N(61)-N(62)	1,101(5)	1,209	N(1)-C(2)	1,140(5)	1,198
N(2)-N(3)	1,161(4)	N(62)-N(63)	1,248(7)	1,161	O(2)-C(2)	1,208(5)	1,202
Kąty [°]							
O(1)-C(1)-Ru(1)	171,9(3)	O(61)-C(61)-Ru(2)	160,0(4)	176,06	O(1)-C(1)-Ru(1)	176,9(3)	178,04
C(1)-Ru(1)-N(1)	172,63(13)	C(61)-Ru(2)-N(61)	174,04(17)	176,53	C(1)-Ru(1)-N(1)	174,33(14)	175,57
C(1)-Ru(1)-P(1)	85,08(11)	C(61)-Ru(2)-P(61)	92,10(13)	85,40	C(1)-Ru(1)-P(1)	98,66(11)	97,63
C(1)-Ru(1)-P(2)	86,10(11)	C(61)-Ru(2)-P(62)	100,05(12)	88,08	C(1)-Ru(1)-P(2)	93,76(11)	94,65
C(1)-Ru(1)-P(3)	100,89(11)	C(61)-Ru(2)-P(63)	88,07(14)	99,97	C(1)-Ru(1)-P(3)	89,47(11)	88,97
N(1)-Ru(1)-P(1)	95,56(8)	N(61)-Ru(2)-P(61)	85,22(10)	93,99	N(1)-Ru(1)-P(1)	81,66(9)	82,22
N(1)-Ru(1)-P(2)	90,76(8)	N(61)-Ru(2)-P(62)	80,71(10)	91,18	N(1)-Ru(1)-P(2)	83,52(9)	83,82
N(1)-Ru(1)-P(3)	86,25(8)	N(61)-Ru(2)-P(63)	97,67(9)	83,50	N(1)-Ru(1)-P(3)	95,96(9)	95,40
P(2)-Ru(1)-P(1)	158,43(3)	P(61)-Ru(2)-P(62)	156,60(3)	156,74	P(2)-Ru(1)-P(1)	151,18(3)	154,33
P(1)-Ru(1)-P(3)	99,82(3)	P(61)-Ru(2)-P(63)	101,37(3)	101,78	P(1)-Ru(1)-P(3)	103,87(3)	101,32
P(2)-Ru(1)-P(3)	101,16(3)	P(62)-Ru(2)-P(63)	98,97(3)	101,33	P(2)-Ru(1)-P(3)	102,14(3)	101,36
C(1)-Ru(1)-H(1)	90,9(11)	C(61)-Ru(2)-H(2)	86,6(11)	90,40	C(1)-Ru(1)-H(1)	88,8(12)	86,39
N(1)-Ru(1)-H(1)	81,9(11)	N(61)-Ru(2)-H(2)	87,7(11)	86,13	N(1)-Ru(1)-H(1)	85,7(12)	89,23
P(1)-Ru(1)-H(1)	82,6(12)	P(61)-Ru(2)-H(2)	80,5(11)	79,27	P(1)-Ru(1)-H(1)	78,8(12)	79,71
P(2)-Ru(1)-H(1)	77,9(12)	P(62)-Ru(2)-H(2)	80,3(11)	78,49	P(2)-Ru(1)-H(1)	75,5(12)	78,66
P(3)-Ru(1)-H(1)	168,1(11)	P(63)-Ru(2)-H(2)	174,4(11)	169,62	P(3)-Ru(1)-H(1)	177,0(12)	175,35
N(2)-N(1)-Ru(1)	123,2(2)	N(62)-N(61)-Ru(2)	143,2(4)	122,30	C(2)-N(1)-Ru(1)	167,3(3)	158,31
N(3)-N(2)-N(1)	178,6(4)	N(61)-N(62)-N(63)	167,0(6)	177,07	N(1)-C(2)-O(2)	178,4(6)	177,58

Związki koordynacyjne [RuH(X)(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)] (gdzie X = N<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>)

(3)			(4)		
Długość wiązania [Å]					
exp		calc	exp		calc
Ru(1)-C(1)	1,851(4)	1,876	Ru(1)-C(1)	1,942(8)	1,870
O(1)-C(1)	1,140(4)	1,163	O(1)-C(1)	1,129(10)	1,163
Ru(1)-H(1)	1,59(3)	1,603	Ru(1)-H(1)	1,37(3)	1,608
Ru(1)-P(1)	2,3652(10)	2,437	Ru(1)-P(1)	2,359(2)	2,441
Ru(1)-P(2)	2,3539(9)	2,423	Ru(1)-P(2)	2,377(2)	2,433
Ru(1)-N(1)	2,108(3)	2,175	Ru(1)-N(2)	2,004(9)	2,123
Ru(1)-N(4)	2,193(3)	2,200	Ru(1)-N(1)	2,172(3)	2,202
N(1)-N(2)	1,152(4)	1,208	S(1)-C(4)	1,676(9)	1,633
N(2)-N(3)	1,134(4)	1,161	N(2)-C(4)	1,137(10)	1,183
Kąt [°]					
P(2)-Ru(1)-P(1)	169,62(3)	171,69	P(1)-Ru(1)-P(2)	177,41(4)	170,66
N(1)-Ru(1)-P(1)	92,44(9)	89,15	N(2)-Ru(1)-P(1)	85,4(2)	85,82
N(1)-Ru(1)-P(2)	88,26(9)	84,04	N(2)-Ru(1)-P(2)	94,0(2)	91,26
N(1)-Ru(1)-N(4)	81,97(11)	83,80	N(2)-Ru(1)-N(1)	91,5(3)	83,54
C(1)-Ru(1)-N(1)	178,43(16)	175,11	C(1)-Ru(1)-N(2)	173,37(17)	179,51
N(1)-Ru(1)-H(1)	91,8(11)	89,45	N(2)-Ru(1)-H(1)	88(4)	90,53
N(4)-Ru(1)-P(1)	96,16(8)	89,98	N(1)-Ru(1)-P(1)	91,4(2)	93,43
N(4)-Ru(1)-P(2)	94,20(8)	94,00	N(1)-Ru(1)-P(2)	91,1(2)	95,07
C(1)-Ru(1)-N(4)	98,69(14)	100,91	C(1)-Ru(1)-N(1)	95,0(3)	96,95
N(4)-Ru(1)-H(1)	173,1(11)	173,18	N(1)-Ru(1)-H(1)	177(4)	174,04
C(1)-Ru(1)-P(1)	86,07(12)	92,15	C(1)-Ru(1)-P(1)	93,1(3)	94,18
C(1)-Ru(1)-P(2)	93,11(12)	94,25	C(1)-Ru(1)-P(2)	87,2(3)	88,65
C(1)-Ru(1)-H(1)	87,6(11)	85,86	C(1)-Ru(1)-H(1)	85(4)	88,98
P(1)-Ru(1)-H(1)	87,1(12)	88,91	P(1)-Ru(1)-H(1)	85(4)	85,43
P(2)-Ru(1)-H(1)	82,5(12)	86,27	P(2)-Ru(1)-H(1)	92(4)	85,72
N(2)-N(1)-Ru(1)	143,5(3)	125,04	C(4)-N(2)-Ru(1)	175,2(8)	164,60
C(2)-N(4)-Ru(1)	173,1(3)	167,62	C(2)-N(1)-Ru(1)	173,3(10)	169,19
O(1)-C(1)-Ru(1)	174,3(4)	175,57	O(1)-C(1)-Ru(1)	173,5(8)	177,78
N(3)-N(2)-N(1)	177,1(4)	176,17	N(2)-C(4)-S(1)	174,4(7)	178,97

Związki koordynacyjne  $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})_2]$  (gdzie  $\text{X} = \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ )

(5)			(6)		
Długość wiązania [Å]					
exp		calc	exp		calc
Ru(1)-P(1)	2,3768(8)	2,457	Ru(1)-P(1)	2,4017(8)	2,458
Ru(1)-P(2)	2,3781(8)	2,457	Ru(1)-P(2)	2,3996(9)	2,458
Ru(1)-N(1)	2,120(3)	2,147	Ru(1)-N(1)	2,042(3)	2,088
Ru(1)-N(4)	2,112(3)	2,146	Ru(1)-N(2)	2,047(3)	2,069
Ru(1)-N(7)	2,014(3)	2,034	Ru(1)-N(3)	2,010(3)	2,041
Ru(1)-N(8)	2,005(3)	2,042	Ru(1)-N(4)	2,027(3)	2,029
N(1)-N(2)	1,194(4)	1,208	N(1)-C(1)	1,154(4)	1,186
N(2)-N(3)	1,131(4)	1,162	N(2)-C(2)	1,154(4)	1,184
N(4)-N(5)	1,189(4)	1,214	S(1)-C(1)	1,628(4)	1,631
N(5)-N(6)	1,160(4)	1,158	S(2)-C(2)	1,632(4)	1,631
Kąt [°]					
P(1)-Ru(1)-P(2)	176,58(3)	175,10	P(2)-Ru(1)-P(1)	177,95(3)	176,51
N(1)-Ru(1)-P(1)	91,91(8)	90,56	N(1)-Ru(1)-P(2)	87,94(8)	88,76
N(1)-Ru(1)-P(2)	91,46(8)	90,55	N(1)-Ru(1)-N(1)	90,19(8)	89,42
N(4)-Ru(1)-P(1)	90,55(8)	87,60	N(2)-Ru(1)-P(1)	94,56(8)	88,79
N(4)-Ru(1)-P(2)	88,79(8)	87,60	N(2)-Ru(1)-P(2)	84,65(8)	88,37
N(7)-Ru(1)-N(1)	178,52(10)	179,38	N(3)-Ru(1)-N(1)	177,97(11)	177,17
N(8)-Ru(1)-N(1)	86,82(10)	85,82	N(4)-Ru(1)-N(1)	91,73(11)	81,99
N(4)-Ru(1)-N(1)	91,20(11)	91,96	N(1)-Ru(1)-N(2)	91,48(11)	94,19
N(7)-Ru(1)-N(4)	90,26(10)	87,42	N(3)-Ru(1)-N(2)	87,18(11)	81,99
N(8)-Ru(1)-N(4)	177,78(10)	177,78	N(4)-Ru(1)-N(2)	176,50(11)	176,18
N(7)-Ru(1)-P(1)	88,33(7)	89,42	N(3)-Ru(1)-P(1)	90,65(8)	91,22
N(7)-Ru(1)-P(2)	88,33(7)	89,42	N(3)-Ru(1)-P(2)	91,21(8)	91,47
N(8)-Ru(1)-P(1)	90,53(7)	92,42	N(4)-Ru(1)-P(1)	86,96(8)	91,00
N(8)-Ru(1)-P(2)	90,24(7)	92,42	N(4)-Ru(1)-P(2)	93,93(8)	90,96
N(8)-Ru(1)-N(7)	91,71(10)	94,80	N(3)-Ru(1)-N(4)	89,65(12)	95,19
N(2)-N(1)-Ru(1)	122,3(2)	122,44	C(1)-N(1)-Ru(1)	170,1(3)	150,67
N(3)-N(2)-N(1)	176,5(4)	177,13	N(1)-C(1)-S(1)	179,1(3)	179,50
N(5)-N(4)-Ru(1)	126,5(2)	123,14	C(2)-N(2)-Ru(1)	169,9(3)	168,76
N(6)-N(5)-N(4)	177,5(3)	176,18	N(2)-C(2)-S(2)	179,7(4)	179,01
C(37)-N(7)-Ru(1)	177,5(3)	177,90	C(39)-N(3)-Ru(1)	177,3(3)	176,30
C(39)-N(8)-Ru(1)	175,1(2)	165,92	C(41)-N(4)-Ru(1)	176,9(3)	163,88

b. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych [RuH(CO)(MeImH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH (**7**), [RuH(CO)(BImH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**), [RuH(CO)(6-OHpicH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**9**)

(7)					(8)					(9)		
Długość wiązania [Å]												
exp		exp		calc	exp		exp		calc	exp		calc
Ru(1)-C(1)	1,825(7)	Ru(2)-C(43)	1,818(7)	1,855	Ru(1)-C(1)	1,798(11)	Ru(2)-C(46)	1,811(10)	1,851	C(1)-O(1)	1,119(15)	1,163
Ru(1)-N(1)	2,198(5)	Ru(2)-N(3)	2,188(5)	2,265	Ru(1)-N(1)	2,203(7)	Ru(2)-N(3)	2,182(7)	2,261	C(1)-Ru(1)	1,829(11)	1,860
Ru(1)-O(2)	2,172(4)	Ru(2)-O(5)	2,170(5)	2,177	Ru(1)-O(2)	2,180(6)	Ru(2)-O(5)	2,179(6)	2,209	N(1)-Ru(1)	2,169(11)	2,290
Ru(1)-P(1)	2,343(16)	Ru(2)-P(1)	2,358(16)	2,422	Ru(1)-P(1)	2,346(3)	Ru(2)-P(3)	2,329(3)	2,429	O(2)-Ru(1)	2,149(9)	2,159
Ru(1)-P(2)	2,3596(16)	Ru(2)-P(2)	2,347(16)	2,438	Ru(1)-P(2)	2,348(3)	Ru(2)-P(4)	2,357(3)	2,429	P(1)-Ru(1)	2,352(3)	2,429
Ru(1)-H1(Ru)	1,63(6)	Ru(2)-H2(Ru)	1,52(7)	1,610	Ru(1)-H(1)	1,06(6)	Ru(2)-H(2)	1,26(6)	1,620	P(2)-Ru(1)	2,338(3)	2,429
C(1)-O(1)	1,158(9)	C(2)-O(4)	1,153(8)	1,164	C(1)-O(1)	1,179(13)	C(46)-O(4)	1,152(12)	1,164	Ru(1)-H(1)	1,23(9)	1,615
Kąt [°]												
C(1)-Ru(1)-O(2)	177,8(3)	C(43)-Ru(1)-O(5)	177,9(2)	177,58	C(1)-Ru(1)-O(2)	175,6(4)	C(46)-Ru(1)-O(5)	175,3(4)	173,77	C(1)-Ru(1)-H(1)	92(4)	89,13
C(1)-Ru(1)-N(1)	104,2(3)	C(43)-Ru(1)-N(3)	102,7(3)	103,09	C(1)-Ru(1)-N(1)	100,7(4)	C(46)-Ru(1)-N(3)	100,3(4)	98,71	C(1)-Ru(1)-N(1)	102,9(5)	101,78
O(2)-Ru(1)-N(1)	75,59(18)	O(5)-Ru(1)-N(3)	75,38(18)	74,61	O(2)-Ru(1)-N(1)	74,9(3)	O(5)-Ru(1)-N(3)	75,1(2)	75,06	C(1)-Ru(1)-O(2)	177,0(5)	175,94
C(1)-Ru(1)-P(2)	88,1(2)	C(43)-Ru(1)-P(4)	94,1(2)	90,36	C(1)-Ru(1)-P(2)	91,7(4)	C(46)-Ru(1)-P(4)	91,0(3)	92,76	C(1)-Ru(1)-P(1)	88,4(4)	91,76
O(2)-Ru(1)-P(2)	94,06(12)	O(5)-Ru(1)-P(4)	85,34(12)	90,58	O(2)-Ru(1)-P(2)	89,40(19)	O(5)-Ru(1)-P(4)	90,51(16)	88,00	C(1)-Ru(1)-P(2)	88,7(4)	91,76
P(2)-Ru(1)-N(1)	90,17(14)	P(4)-Ru(1)-N(3)	95,56(14)	94,64	N(1)-Ru(1)-P(2)	95,2(2)	N(3)-Ru(1)-P(4)	97,4(2)	96,32	N(1)-Ru(1)-H(1)	165(4)	169,10
P(1)-Ru(1)-C(1)	93,1(2)	P(3)-Ru(1)-C(43)	87,4(2)	94,06	C(1)-Ru(1)-P(1)	90,1(4)	C(46)-Ru(1)-P(3)	91,3(3)	92,76	N(1)-Ru(1)-P(1)	94,3(3)	96,25
P(1)-Ru(1)-O(2)	84,77(12)	P(3)-Ru(1)-O(5)	93,47(12)	85,49	O(2)-Ru(1)-P(1)	89,72(19)	O(5)-Ru(1)-P(3)	88,25(16)	88,00	N(1)-Ru(1)-P(2)	91,5(3)	96,24
P(1)-Ru(1)-N(1)	95,17(14)	P(3)-Ru(1)-N(3)	92,75(14)	96,05	N(1)-Ru(1)-P(1)	96,5(2)	N(3)-Ru(1)-P(3)	95,0(2)	96,32	O(2)-Ru(1)-H(1)	90(4)	94,94
P(1)-Ru(1)-P(2)	174,05(6)	P(3)-Ru(1)-P(4)	171,02(6)	167,20	P(2)-Ru(1)-P(1)	167,56(10)	P(4)-Ru(1)-P(3)	166,84(9)	165,28	O(2)-Ru(1)-N(1)	75,1(4)	74,16
C(1)-Ru(1)-H(1)	85,0(2)	C(43)-Ru(1)-H(2)	90,0(3)	89,00	C(1)-Ru(1)-H(1)	91,0(3)	C(46)-Ru(2)-H(2)	92,0(3)	91,00	O(2)-Ru(1)-P(1)	89,6(3)	88,72
O(2)-Ru(1)-H(1)	96,0(2)	O(5)-Ru(1)-H(2)	92,0(3)	93,00	O(2)-Ru(1)-H(1)	94,0(3)	O(5)-Ru(2)-H(2)	93,0(3)	96,00	O(2)-Ru(1)-P(2)	93,5(3)	88,73
N(1)-Ru(1)-H(1)	170,0(2)	N(3)-Ru(1)-H(2)	167,0(3)	168,00	N(1)-Ru(1)-H(1)	168,0(3)	N(3)-Ru(2)-H(2)	168,0(3)	171,00	P(1)-Ru(1)-H(1)	83(4)	83,28
P(2)-Ru(1)-H(1)	87,0(2)	P(4)-Ru(1)-H(2)	82,0(3)	86,00	P(2)-Ru(1)-H(1)	82,0(3)	P(3)-Ru(2)-H(2)	83,0(3)	83,00	P(2)-Ru(1)-H(1)	92(4)	83,28
P(1)-Ru(1)-H(1)	87,0(2)	P(3)-Ru(1)-H(2)	90,0(3)	82,00	P(1)-Ru(1)-H(1)	86,0(3)	P(4)-Ru(2)-H(2)	84,0(3)	83,00	P(2)-Ru(1)-P(1)	174,00(13)	166,05
Ru(1)-C(1)-O(1)	178,4(7)	Ru(2)-C(1)-O(2)	178,2(7)	178,66	Ru(1)-C(1)-O(1)	177,9(11)	Ru(1)-C(46)-O(4)	176,5(11)	175,84	O(1)-C(1)-Ru(1)	178,5(13)	178,59

c. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych *cis*-[Ru(3-OHpicH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**10**) oraz *cis*-[Ru(BImH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**11**)

(10)			(11)		
Długość wiązania [Å]					
exp		calc	exp		calc
N(1)-Ru(1)	2,109(2)	2,140	N(1)-Ru(1)	2,121(4)	2,160
N(2)-Ru(1)	2,103(2)	2,140	N(3)-Ru(1)	2,129(4)	2,161
O(1)-Ru(1)	2,0970(16)	2,135	O(1)-Ru(1)	2,133(4)	2,164
O(4)-Ru(1)	2,1059(16)	2,135	O(3)-Ru(1)	2,117(4)	2,164
P(1)-Ru(1)	2,3363(7)	2,428	P(1)-Ru(1)	2,3253(16)	2,408
P(2)-Ru(1)	2,3328(7)	2,428	P(2)-Ru(1)	2,3351(15)	2,408
Kąt [°]					
O(1)-Ru(1)-N(2)	91,28(8)	93,65	N(1)-Ru(1)-N(3)	84,00(16)	82,69
O(1)-Ru(1)-O(4)	167,01(7)	168,77	N(1)-Ru(1)-O(1)	77,81(15)	77,65
N(2)-Ru(1)-O(4)	78,29(7)	77,90	N(1)-Ru(1)-P(1)	89,67(12)	89,61
O(1)-Ru(1)-N(1)	78,65(7)	77,90	N(1)-Ru(1)-P(2)	172,96(13)	171,35
N(2)-Ru(1)-N(1)	84,73(8)	83,42	N(3)-Ru(1)-O(1)	93,25(15)	94,75
O(4)-Ru(1)-N(1)	92,57(7)	93,64	N(3)-Ru(1)-P(1)	173,50(12)	171,33
O(1)-Ru(1)-P(2)	88,31(5)	87,70	N(3)-Ru(1)-P(2)	89,55(12)	89,60
N(2)-Ru(1)-P(2)	173,68(7)	172,13	O(1)-Ru(1)-P(1)	86,79(11)	87,42
O(4)-Ru(1)-P(2)	101,21(5)	99,69	O(1)-Ru(1)-P(2)	99,82(11)	99,17
N(1)-Ru(1)-P(2)	89,00(6)	89,30	O(3)-Ru(1)-N(1)	93,79(15)	94,76
O(1)-Ru(1)-P(1)	99,70(5)	99,69	O(3)-Ru(1)-N(3)	78,07(15)	77,64
N(2)-Ru(1)-P(1)	90,59(7)	89,30	O(3)-Ru(1)-O(1)	168,60(14)	169,98
O(4)-Ru(1)-P(1)	88,24(5)	87,71	O(3)-Ru(1)-P(1)	100,99(11)	99,18
N(1)-Ru(1)-P(1)	174,99(6)	172,13	O(3)-Ru(1)-P(2)	87,60(11)	87,38
P(2)-Ru(1)-P(1)	95,70(2)	98,13	P(1)-Ru(1)-P(2)	96,85(5)	98,34



d. wybrane długości wiązań [Å] i kąty [°] w związkach koordynacyjnych [RuH(CO)(isoquinH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**12**), [RuH(CO)(quinH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**13**), [RuCl(CO)(isoquinH)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2CH<sub>3</sub>OH (**14**), *cis*-[Ru(isoquinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (**15**), *trans*-[Ru(isoquinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**16**), *cis*-[Ru(quinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH·0,5H<sub>2</sub>O (**17**) oraz *trans*-[Ru(quinH)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**18**).

(12)			(13)	(14)		(15)	(16)	(17)	(18)	
Długość wiązania [Å]										
	Ru(1)	Ru(2)		Ru(1)	Ru(2)				Ru(1)	Ru(2)
Ru(1)–C(1)	1,810(3)	1,821(3)	1,832(4)	1,867(4)	1,851(4)					
Ru(1)–N(1)	2,1750(19)	2,175(2)	2,248(3)	2,137(3)	2,158(3)	2,100(3)	2,045(6)	2,172(2)	2,105(2)	2,111(2)
Ru(1)–N(2)						2,112(3)		2,178(2)		
Ru(1)–O(*)	2,1165(15)	2,1190(16)	2,102(2)	2,076(2)	2,080(2)	2,078(3)	2,084(5)	2,0961(19)	2,0976(15)	2,0925(17)
Ru(1)–O(3)						2,088(3)		2,0765(18)		
Ru(1)–P(1)	2,3670(7)	2,3726(7)	2,3460(10)	2,3876(9)	2,3849(9)	2,3336(12)	2,385(2)	2,3346(8)	2,3919(7)	2,3946(6)
Ru(1)–P(2)	2,3497(7)	2,3467(7)	2,3585(10)	2,3950(9)	2,3725(9)	2,3374(12)		2,3329(7)		
Ru(1)–H(1)	1,61(2)	1,703(19)	1,76(2)							
Ru(1)–Cl(1)				2,3890(10)	2,3762(10)					
C(1)–O(1)	1,166(3)	1,172(3)	1,145(4)	1,088(5)	1,139(5)					
Kąt [°]										
C(1)–Ru(1)–N(1)	103,39(10)	105,10(10)	105,97(13)	173,10(14)	174,03(15)					
C(1)–Ru(1)–P(1)	88,26(9)	88,53(9)	88,65(12)	88,93(12)	87,97(12)					
C(1)–Ru(1)–P(2)	93,59(9)	92,81(9)	87,22(12)	89,18(12)	87,38(12)					
N(1)–Ru(1)–P(1)	92,37(5)	89,36(5)	92,05(8)	92,47(8)	90,97(7)	89,25(10)	89,33(19)	89,54(6)	89,08(6)	
N(1)–Ru(1)–P(2)	95,03(5)	94,48(5)	94,49(8)	89,28(8)	93,29(7)	174,49(10)		170,11(6)	90,92(6)	
N(2)–Ru(1)–P(1)						174,62(10)		170,28(6)		88,90(5)
N(2)–Ru(1)–P(2)						88,83(10)		88,97(6)		91,10(5)
P(1)–Ru(1)–P(2)	171,74(2)	175,45(3)	173,03(3)	177,84(3)	174,14(3)	95,53(4)		98,71(3)		
C(1)–Ru(1)–O(*)	178,40(9)	179,08(10)	178,33(12)	97,20(14)	98,41(14)					
N(1)–Ru(1)–O(*)	75,03(6)	75,17(7)	75,68(9)	76,00(9)	75,68(9)	76,79(13)	76,8(2)	76,84(8)	77,06(7)	77,13(8)
N(1)–Ru(1)–O(3)						92,12(13)		101,03(8)	102,94(7)	102,87(8)
N(2)–Ru(1)–O(1)						93,25(13)		101,31(8)		
N(2)–Ru(1)–O(3)						76,91(12)		77,29(8)		
N(1)–Ru(1)–N(2)						86,55(13)		83,44(8)		
P(1)–Ru(1)–O(*)	91,54(5)	92,35(5)	91,49(7)	92,33(7)	88,04(7)	89,06(9)	96,65(15)	83,53(6)	85,38(5)	85,37(5)
P(1)–Ru(1)–O(3)						99,91(8)		97,57(6)	85,38(5)	94,63(5)
P(2)–Ru(1)–O(*)	86,83(5)	86,29(5)	92,48(7)	86,88(7)	89,11(7)	100,50(9)		98,57(6)		
P(2)–Ru(1)–O(3)						89,76(9)		83,37(6)		
O(1)–Ru(1)–O(3)						165,72(11)		177,62(7)		
C(1)–Ru(1)–H(1)/Cl(1)	84,9(7)	84,4(6)	91,7(8)	93,96(12)	92,94(13)					
N(1)–Ru(1)–H(1)/Cl(1)	171,5(7)	170,5(6)	162,0(8)	92,84(7)	92,99(7)					
P(1)–Ru(1)–H(1)/Cl(1)	89,8(8)	89,8(6)	85,0(9)	87,85(3)	93,46(3)					
P(2)–Ru(1)–H(1)/Cl(1)	82,3(8)	86,0(6)	89,5(9)	93,31(3)	90,34(3)					
(*)O–Ru(1)–H(1)/Cl(1)	96,7(7)	95,4(6)	86,6(8)	168,84(7)	168,60(7)					
Ru(1)–C(1)–O(1)	177,9(3)	177,8(2)	178,7(3)	178,5(4)	179,6(4)					

\* oznaczone 2 w związkach (**12**), (**14**) oraz 1 w związkach (**13**) i (**14**)

e. Eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach koordynacyjnych (19) – (22)

Długość wiązania [Å]								
exp			calc		exp		calc	
(19)			(20)		(21)		(22)	
Ru(1)-C(1)	1,815(3)	1,849	1,822(4)	1,850	1,818(3)	1,864	1,819(4)	1,867
Ru(1)-N(1)	2,230(2)	2,316	2,225(2)	2,311	2,186(2)	2,230	2,195(3)	2,248
Ru(1)-O(2)	2,1147(17)	2,168	2,1159(19)	2,164	2,1910(19)	2,220	2,158(2)	2,195
Ru(1)-P(2)	2,3785(8)	2,459	2,3766(8)	2,458	2,3492(7)	2,428	2,3667(9)	2,441
Ru(1)-P(1)	2,3793(8)	2,434	2,3790(7)	2,432	2,3534(7)	2,428	2,3488(9)	2,437
Ru(1)-H(1)	1,58(3)	1,612	1,67(2)	1,614	1,56(2)	1,607	1,53(3)	1,606
O(1)-C(1)	1,161(4)	1,165	1,146(4)	1,166	1,157(3)	1,164	1,160(4)	1,160
Kąt[°]								
N(1)-Ru(1)-O(2)	76,47(7)	74,02	76,70(8)	74,20	77,00(8)	75,99	75,16(9)	73,76
C(1)-Ru(1)-N(1)	104,08(12)	104,12	102,93(12)	104,08	179,29(11)	179,87	178,72(12)	176,75
C(1)-Ru(1)-O(2)	177,59(11)	178,13	177,84(11)	178,26	103,39(11)	104,14	103,92(12)	103,03
P(2)-Ru(1)-P(1)	167,94(3)	165,48	167,65(3)	165,53	174,58(3)	177,14	174,41(3)	175,78
C(1)-Ru(1)-P(1)	94,21(10)	93,12	94,56(9)	93,17	90,26(9)	88,58	86,96(10)	88,56
N(1)-Ru(1)-P(1)	96,65(6)	97,78	96,77(6)	97,80	89,12(5)	91,42	92,23(7)	92,20
O(2)-Ru(1)-P(1)	88,05(6)	86,93	87,60(5)	86,84	93,16(5)	90,24	95,38(6)	94,83
C(1)-Ru(1)-P(2)	86,59(10)	90,06	86,76(9)	89,94	90,41(9)	88,57	87,53(10)	87,88
N(1)-Ru(1)-P(2)	94,82(6)	95,17	94,89(6)	95,14	90,16(5)	91,43	93,29(7)	91,48
O(2)-Ru(1)-P(2)	91,03(6)	90,35	91,15(5)	90,48	91,91(5)	90,25	86,89(6)	88,18
P(1)-Ru(1)-H(1)	82,9(11)	83,40	81,1(9)	83,40	88,9(8)	89,99	86,0(11)	86,51
P(2)-Ru(1)-H(1)	85,1(11)	82,65	86,6(8)	82,68	85,8(8)	89,98	92,5(11)	90,96
C(1)-Ru(1)-H(1)	89,5(11)	86,64	90,9(9)	86,73	83,0(9)	85,06	84,7(11)	85,65
N(1)-Ru(1)-H(1)	166,4(11)	169,05	166,2(9)	169,00	96,6(9)	94,81	96,3(11)	97,55
O(2)-Ru(1)-H(1)	89,9(11)	95,22	89,5(9)	95,00	173,2(9)	170,80	171,3(11)	171,23

f. Wybrane eksperymentalne długości wiązań [Å] i kąty [°] w związkach koordynacyjnych [[RuHCl(CO)(pyCHPhNO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**23**), [RuH(NCO)(CO)(pyCHPhNO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**24**), [RuH(NCS)(CO)(pyCHPhNO<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**25**). Wartości obliczone (B3LYP) są podane w nawiasach kwadratowych.

(23)				(24)	(25)
Długość wiązania[Å]					
	Ru(1)	Ru(2)	Ru(3)		
Ru(1)–C(1)	1,790(8)	1,823(8) [1,86]	1,811(7)	1,843(5) [1,86]	1,823(3) [1,87]
Ru(1)–N(1)	2,209(5)	2,180(4) [2,27]	2,185(4)	2,232(4) [2,34]	2,229(3) [2,34]
Ru(1)–N(3)				2,057(5) [2,13]	2,094(3) [2,12]
Ru(1)–P(1)	2,3553(16)	2,3567(17) [2,43]	2,3446(16)	2,3515(12) [2,43]	2,3622(8) [2,45]
Ru(1)–P(2)	2,3438(16)	2,3505(16) [2,44]	2,3461(19)	2,3478(13) [2,42]	2,3565(9) [2,43]
Ru(1)–H(1)	1,92(4)	1,827(18) [1,61]	1,52(6)	1,64(3) [1,61]	1,59(3) [1,60]
Ru(1)–Cl(1)	2,5206(16)	2,5256(16) [2,59]	2,5305(16)		
C(1)–O(1)	1,158(8)	1,140(8) [1,16]	1,145(7)	1,178(6) [1,17]	1,138(4) [1,16]
Kąt [°]					
C(1)–Ru(1)–N(1)	170,1(3)	170,8(3) [171,18]	169,2(2)	90,9(2) [92,51]	97,82(12) [96,30]
C(1)–Ru(1)–N(3)				177,9(2) [178,32]	172,88(13) [175,74]
C(1)–Ru(1)–P(1)	89,2(2)	88,8(2) [88,14]	90,2(2)	89,91(16) [95,14]	87,80(11) [91,84]
C(1)–Ru(1)–P(2)	89,9(2)	90,8(2) [88,96]	88,0(2)	93,15(16) [90,18]	92,11(11) [92,82]
N(1)–Ru(1)–P(1)	89,44(13)	89,27(13) [90,98]	89,13(14)	94,01(10) [94,67]	94,92(6) [93,19]
N(1)–Ru(1)–P(2)	91,03(13)	90,87(12) [91,64]	91,01(13)	93,06(10) [94,12]	92,43(6) [95,00]
N(3)–Ru(1)–P(1)				88,53(12) [84,12]	93,07(7) [88,07]
N(3)–Ru(1)–P(2)				88,57(12) [90,79]	86,12(7) [86,64]
P(1)–Ru(1)–P(2)	177,41(6)	178,08(6) [176,69]	171,32(6)	172,25(5) [169,51]	172,59(3) [170,08]
C(1)–Ru(1)–Cl(1)	99,8(3)	99,6(3) [101,16]	101,7(2)		
N(1)–Ru(1)–Cl(1)	90,02(14)	89,54(13) [87,65]	88,95(13)		
N(1)–Ru(1)–N(3)				87,87(16) [86,05]	89,15(10) [87,96]
P(1)–Ru(1)–Cl(1)	91,12(6)	93,00(6) [93,20]	97,05(6)		
P(2)–Ru(1)–Cl(1)	91,43(6)	88,92(5) [88,94]	91,62(6)		
C(1)–Ru(1)–H(1)	78,7(14)	84,4(12) [86,43]	85(2)	89,5(9) [90,06]	85,6(10) [86,35]
N(1)–Ru(1)–H(1)	91,5(13)	86,7(12) [84,76]	85(2)	178,0(9) [177,39]	176,2(10) [177,27]
N(3)–Ru(1)–H(1)				91,8(9) [91,38]	87,4(10) [89,40]
P(1)–Ru(1)–H(1)	90,7(13)	91,4(13) [87,97]	89(2)	88,0(9) [85,54]	87,0(10) [87,40]
P(2)–Ru(1)–H(1)	86,7(13)	86,7(12) [90,25]	82(3)	84,9(9) [85,41]	85,6(10) [84,17]
Cl(1)–Ru(1)–H(1)	177,6(12)	174,2(11) [172,34]	174(2)		
Ru(1)–C(1)–O(1)	174,5(8)	174,8(8) [176,22]	174,8(6)	175,3(5) [178,20]	176,7(3) [178,80]
Ru(1)–N(3)–C(50)				168,5(5) [160,72]	170,5(3) [175,51]

g. wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań [Å] i kąty [°] w związkach koordynacyjnych [RuHCl(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**26**), [RuH(N<sub>3</sub>)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**27**) oraz [RuH(NCS)(CO)(pirpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>OH (**28**)

(26)			(27)			(28)		
Długość wiązania [Å]								
			Ru(1)		Ru(2)			
exp		calc	exp		calc	exp		calc
Ru(1)–C(1)	1,822(3)	1,86	1,826(3)	1,822(3)	1,86	1,815(3)	1,86	
Ru(1)–N(1)	2,1797(19)	2,25	2,176(2)	2,186(2)	2,25	2,156(2)	2,24	
Ru(1)–N(3)			2,221(2)	2,219(2)	2,26	2,177(2)	2,18	
Ru(1)–P(1)	2,346(6)	2,43	2,358(7)	2,3699(7)	2,43	2,346(7)	2,44	
Ru(1)–P(2)	2,363(6)	2,43	2,351(7)	2,343(7)	2,43	2,368(7)	2,44	
Ru(1)–Cl(1)	2,541(6)	2,62						
Ru(1)–H(1)	1,48(2)	1,60	1,51(3)	1,58(2)	1,62	1,56(2)	1,63	
C(1)–O(1)	1,156(3)	1,16	1,150(3)	1,155(3)	1,16	1,161(3)	1,16	
Kąt [°]								
C(1)–Ru(1)–N(1)	173,35(9)	171,9	173,37(10)	171,13(10)	173,7	174,76(11)	176,3	
C(1)–Ru(1)–N(3)			97,64(11)	103,94(10)	98,6	96,95(12)	96,5	
C(1)–Ru(1)–P(1)	89,92(8)	88,4	89,01(8)	88,59(9)	88,1	89,84(9)	88,9	
N(1)–Ru(1)–P(1)	91,04(5)	90,9	89,44(5)	89,56(6)	91,1	90,90(6)	90,6	
N(3)–Ru(1)–P(1)			91,76(7)	96,06(7)	93,7	97,39(6)	96,6	
C(1)–Ru(1)–P(2)	89,45(8)	89,4	90,26(8)	88,18(9)	88,3	87,13(9)	88,3	
N(1)–Ru(1)–P(2)	88,26(5)	90,4	90,28(5)	92,10(6)	91,9	91,98(6)	91,6	
N(3)–Ru(1)–P(2)			97,07(7)	94,51(7)	93,8	91,31(6)	91,8	
P(1)–Ru(1)–P(2)	168,23(2)	173,5	171,16(2)	169,41(2)	174,5	170,44(2)	171,5	
C(1)–Ru(1)–Cl(1)	96,37(8)	98,5						
N(1)–Ru(1)–Cl(1)	90,09(5)	89,6						
P(1)–Ru(1)–Cl(1)	95,58(2)	93,9						
P(2)–Ru(1)–Cl(1)	96,17(2)	94,5						
C(1)–Ru(1)–H(1)	91,6(9)	86,7	89,0(10)	86,6(9)	88,3	86,8(9)	89,7	
N(1)–Ru(1)–H(1)	82,0(9)	85,2	84,4(10)	84,6(9)	85,4	88,1(9)	86,6	
N(3)–Ru(1)–H(1)			173,0(10)	169,4(9)	172,8	176,1(9)	173,8	
P(1)–Ru(1)–H(1)	82,8(9)	85,6	86,2(9)	85,1(9)	87,1	83,7(9)	84,3	
P(2)–Ru(1)–H(1)	85,5(9)	88,1	85,0(9)	84,6(9)	88,5	87,1(9)	87,6	
Cl(1)–Ru(1)–H(1)	171,8(9)	174,8						
N(1)–Ru(1)–N(3)			88,86(9)	84,88(8)	87,6	88,10(9)	87,2	
Ru(1)–C(1)–O(1)	176,7(2)	175,9	177,7(3)	175,1(2)	177,1	177,5(3)	179,6	
Ru(1)–N(3)–N(4)			128,3(2)	130,7(2)	124,7			
Ru(1)–N(3)–C(47)						174,7(2)	176,7	
N(3)–N(4)–N(5)			173,7(4)	177,3(3)	177,5			
N(3)–C(47)–S(1)						179,7(3)	179,4	

h. Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań [Å] i kąty [°] związków koordynacyjnych [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl·CH<sub>3</sub>OH (29) oraz [RuH(CO)(bzimpy)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>OH (30).

(29)			(30)	
Długość wiązania [Å]				
	exp	calc	exp	calc
Ru(1)-H(1)	1,47(4)	1,58	1,49(2)	1,59
Ru(1)-P(1)	2,3907(11)	2,48	2,3815(6)	2,47
Ru(1)-P(2)	2,3535(11)	2,45	2,3419(6)	2,43
Ru(1)-N(1)	2,365(3)	2,52	2,3707(17)	2,47
Ru(1)-N(2)	2,106(3)	2,16	2,1114(18)	2,14
Ru(1)-C(1)	1,838(4)	1,88	1,841(2)	1,88
C(1)-O(1)	1,155(5)	1,16	1,154(3)	1,16
Kąt [°]				
P(1)-Ru(1)-H(1)	86,2(17)	84,7	85,6(10)	84,7
P(2)-Ru(1)-H(1)	86,5(17)	84,8	83,9(10)	84,2
P(2)-Ru(1)-P(1)	172,21(4)	169,4	168,59(2)	168,7
P(2)-Ru(1)-N(2)	93,81(8)	94,2	95,84(4)	94,7
N(1)-Ru(1)-H(1)	88,8(16)	90,0	92,9(10)	90,8
N(1)-Ru(1)-P(1)	86,55(9)	87,6	86,02(5)	86,6
N(1)-Ru(1)-P(2)	90,46(9)	91,5	90,23(5)	91,4
N(1)-Ru(1)-N(2)	74,80(12)	72,4	74,95(6)	74,0
N(2)-Ru(1)-H(1)	163,6(16)	163,2	167,9(10)	164,8
N(2)-Ru(1)-P(1)	92,34(8)	94,2	93,59(4)	95,4
C(1)-Ru(1)-H(1)	86,4(16)	85,7	83,7(10)	86,7
C(1)-Ru(1)-P(1)	93,81(13)	90,9	94,41(7)	92,5
C(1)-Ru(1)-P(2)	88,56(13)	89,3	88,71(7)	89,0
C(1)-Ru(1)-N(1)	175,14(15)	176,4	176,62(8)	177,4
C(1)-Ru(1)-N(2)	110,01(15)	111,1	108,35(8)	108,5
Ru(1)-C(1)-O(1)	173,4(4)	174,9	174,17(19)	174,6

### 3. Wewnętrzne oddziaływania warstwowe typu $\pi \cdots \pi$

Cg(I)•••Cg(J)	Cg(I)•••Cg(J) [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]	Cg(I)-Perp [Å]	Cg(J)-Perp [Å]
(7) #Cg(2): N1-C2-N2-C3-C4; #Cg(3): C7-C8-C9-C10-C11-C12; #Cg(10): N3-C44-N4-C45-C46; #Cg(16): C79-C80-C81-C82-C83-C84						
Cg(3)•••Cg(2)	3,738(4)	21,4(4)	31,78	17,85	3,558(3)	-3,178(3)
Cg(10)•••Cg(16)	3,789(4)	22,3(4)	16,93	32,86	3,183(3)	-3,625(3)
(8) #Cg(2): N1-C2-N2-C8-C3; #Cg(7): C28-C29-C30-C31-C32-C33; #Cg(12): N3-C47-N4-C53-C48; #Cg(16): C67-C68-C69-C70-C71-C72						
Cg(2)•••Cg(7)	3,769(8)	26,9(7)	11,30	26,37	-3,376(4)	3,696(7)
Cg(12)•••Cg(16)	3,588(7)	21,7(6)	9,68	20,93	3,352(4)	-3,537(6)
(9): #Cg(2): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(5): C20-C21-C22-C23-C24-C25; #Cg(6): C26-C27-C28-C29-C30-C31						
Cg(2)•••Cg(5)	3,764(8)	26,9(7)	14,48	16,24	-3,613(6)	3,644(6)
Cg(2)•••Cg(6)	3,751(9)	19,0(7)	20,75	14,38	3,633(6)	-3,508(6)
(10): #Cg(3): N1-C1-C2-C3-C4-C5; #Cg(4): N2-C7-C8-C9-C10-C11; #Cg(5): C13-C14-C15-C16-C17-C18; #Cg(7): C25-C26-C27-C28-C29-C30; #Cg(9): C37-C38-C39-C40-C41-C42; #Cg(10): C43-C44-C45-C46-C47-C48						
Cg(3)•••Cg(9)	3,5735(19)	13,38(16)	22,57	25,32	-3,2303(12)	3,2999(14)
Cg(4)•••Cg(5)	3,837(2)	21,47(17)	25,41	38,85	2,9877(15)	-3,4655(13)
Cg(7)•••Cg(10)	3,940(2)	3,31(16)	33,94	34,26	-3,2562(13)	3,2684(14)
(11): #Cg(3): N1-C1-N2-C7-C2; #Cg(4): N3-C9-N4-C10-C15; #Cg(7): C17-C18-C19-C20-C21-C22; #Cg(8): C23-C24-C25-C26-C27-C28; #Cg(10): C35-C36-C37-C38-C39-C40; #Cg(12): C47-C48-C49-C50-C51-C52						
Cg(3)•••Cg(7)	3,505(4)	13,8(3)	20,58	26,21	-3,145(2)	3,281(3)
Cg(4)•••Cg(12)	3,765(4)	15,1(3)	29,88	36,77	-3,016(2)	-3,265(3)
Cg(8)•••Cg(10)	3,748(4)	8,6(4)	32,86	24,72	3,405(3)	-3,149(3)
(12): #Cg(2): N1-C2-C3-C8-C9-C10; #Cg(9): C42-C43-C44-C45-C46-C47; #Cg(12): N2-C49-C50-C55-C56-C57; #Cg(8): C77-C78-C79-C80-C81-C82						
Cg(2)•••Cg(9)	3,9925(16)	34,31(13)	18,23	31,73	-3,3955(10)	3,7921(13)
Cg(12)•••Cg(17)	3,8753(17)	30,86(14)	18,97	27,65	3,4326(10)	-3,6648(13)
(13): #Cg(3): C5-C6-C7-C8-C9-C10; #Cg(5): C18-C19-C20-C21-C22-C23; #Cg(9): C42-C43-C44-C45-C46-C47						
Cg(3)•••Cg(5)	3,800(3)	15,3(2)	26,25	11,53	3,723(2)	-3,4083(19)
Cg(3)•••Cg(9)	3,820(3)	14,4(3)	28,45	14,39	-3,700(2)	3,359(2)
(14): #Cg(2): N1-C2-C3-C8-C9-C10; #Cg(12): N2-C49-C50-C55-C56-C57; #Cg(6): C24-C25-C26-C27-C28-C29; #Cg(9): C42-C43-C44-C45-C46-C47; #Cg(14): C59-C60-C61-C62-C63-C64; #Cg(19): C89-C90-C91-C92-C93-C94						
Cg(2)•••Cg(6)	3,751(2)	28,64(19)	15,17	15,50	-3,6144(15)	3,6202(17)
Cg(2)•••Cg(9)	3,567(2)	12,88(19)	19,23	27,51	3,1634(14)	-3,3676(18)
Cg(12)•••Cg(14)	3,516(2)	13,95(19)	14,06	21,00	3,2819(14)	-3,4103(17)
Cg(12)•••Cg(19)	3,728(2)	24,07(19)	16,16	24,21	-3,3999(14)	3,5804(17)
(15): #Cg(3): N1-C1-C2-C7-C8-C9; #Cg(4): N2-C11-C12-C17-C18-C19; #Cg(6): C12-C13-C14-C15-C16-C17; #Cg(8): C27-C28-C29-C30-C31-C32; #Cg(9): C33-C34-C35-C36-C37-C38; #Cg(10): C39-C40-C41-C42-C43-C44; Cg(11): C45-C46-C47-C48-C49-C50						
Cg(3)•••Cg(9)	3,770(3)	18,7(2)	25,23	27,48	-3,345(2)	3,411(2)
Cg(4)•••Cg(6)(a)	3,704(3)	4,1(2)	23,98	20,06	-3,4797(19)	-3,385(2)
Cg(4)•••Cg(11)	3,504(3)	10,9(2)	19,93	26,97	-3,123(2)	3,294(2)
Cg(6)•••Cg(11)	3,947(3)	7,2(3)	31,98	28,07	-3,483(2)	3,348(2)
Cg(8)•••Cg(10)	3,730(3)	6,7(2)	31,06	25,85	-3,357(2)	3,195(2)
(16): #Cg(3): N1-C1-C2-C7-C8-C9; #Cg(4): C11-C12-C13-C14-C15-C16						
Cg(3)•••Cg(9)	3,765(5)	23,1(4)	34,66	19,56	3,548(3)	-3,097(4)
(17): #Cg(3): N1-C1-C2-C3-C4-C9; #Cg(4): N2-C11-C12-C13-C14-C19; #Cg(8): C27-C28-C29-C30-C31-C32; #Cg(9): C33-C34-C35-C36-C37-C38; #Cg(10): C39-C40-C41-C42-C43-C44; #Cg(11): C45-C46-C47-C48-C49-C50						
Cg(3)•••Cg(8)	3,841(2)	26,19(16)	24,60	34,90	-3,1506(13)	3,4927(15)
Cg(4)•••Cg(10)	3,966(2)	26,42(17)	29,57	40,10	3,0344(13)	-3,4499(15)
Cg(9)•••Cg(11)	3,5682(19)	4,37(16)	20,77	19,64	3,3605(14)	-3,3363(13)

(18): #Cg(3): N11-C20-C67-C45-C48-C60; #Cg(4): C13-C18-C36-C34-C39-C62; #Cg(10): N11-C33-C40-C44-C24-C66; #Cg(11): C14-C23-C42-C15-C64-C52						
Cg(3)•••Cg(4) (b)	3,8731(17)	28,04(14)	21,23	35,15	-3,1671(11)	3,6101(11)
Cg(10)•••Cg(11)	3,8727(17)	27,99(14)	21,16	35,12	-3,1678(11)	-3,6116(11)
(21): #Cg(2): N1-C2-C3-C4-C5-C10; #Cg(3): C5-C6-C7-C8-C9-C10; #Cg(4): C12-C13-C14-C15-C16-C17; #Cg(11): C42-C43-C44-C45-C46-C47						
Cg(2)•••Cg(4)	3,4728(18)	12,42(15)	17,04	22,05	-3,2187(12)	3,3204(14)
Cg(2)•••Cg(9)	3,5852(19)	18,51(15)	16,27	24,84	3,2536(12)	-3,4416(14)
Cg(3)•••Cg(4)	3,6652(19)	10,82(16)	24,48	17,15	-3,5024(13)	3,3357(14)
Cg(3)•••Cg(9)	3,8838(19)	20,06(16)	28,36	12,72	3,7885(13)	-3,4178(15)
(22): #Cg(3): C5-C6-C7-C8-C9-C10; #Cg(8): C36-C37-C38-C39-C40-C41						
Cg(3)•••Cg(8)	3,970(3)	29,0(2)	18,94	15,18	-3,8311(15)	3,755(2)
(23): #Cg(1): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(5): C26-C27-C28-C29-C30-C31; #Cg(6): C32-C33-C34-C35-C36-C37; #Cg(9): N3-C51-C52-C53-C54-C55; #Cg(12): C69-C70-C71-C72-C73-C74; #Cg(15): C87-C88-C89-C90-C91-C92; #Cg(17): N5-C100-C101-C102-C103-C104; #Cg(21): C124-C125-C126-C127-C128-C129; #Cg(22): C130-C131-C132-C133-C134-C135						
Cg(1)•••Cg(5)	3,906(5)	21,7(4)	21,91	25,45	3,527(3)	-3,624(4)
Cg(1)•••Cg(6)	3,834(4)	20,2(3)	22,17	18,91	-3,626(2)	3,550(3)
Cg(9)•••Cg(12)	3,906(5)	25,3(4)	16,94	25,81	3,516(2)	-3,737(4)
Cg(9)•••Cg(15)	3,795(4)	17,7(3)	26,33	27,64	-3,362(2)	3,401(3)
Cg(17)•••Cg(21)	3,777(4)	26,8(3)	19,73	24,14	3,447(3)	-3,556(3)
Cg(17)•••Cg(22)	3,901(5)	24,3(4)	31,89	21,20	-3,637(3)	3,313(5)
(24): #Cg(1): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(5): C26-C27-C28-C29-C30-C31; #Cg(8): C44-C45-C46-C47-C48-C49						
Cg(1)•••Cg(5)	3,736(3)	23,75	16,6(3)	28,08	3,297(2)	-3,420(2)
Cg(1)•••Cg(8)	3,640(3)	18,7(3)	17,64	18,31	-3,456(2)	3,469(3)
(25): #Cg(1): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(7): C38-C39-C40-C41-C42-C43						
Cg(1)•••Cg(7)	3,905(2)	32,1(2)	8,81	28,96	3,4169(15)	-3,8584(19)
(26): #Cg(2): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(3): C11-C12-C13-C14-C15-C16;						
Cg(2)•••Cg(3)	3,5947(16)	20,23(13)	20,08	18,97	-3,3995(10)	3,3763(12)
(27): #Cg(2): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(8): C41-C42-C43-C44-C45-C46; #Cg(10): N6-C48-C49-C50-C51-C52; #Cg(14): C75-C76-C77-C78-C79-C80;						
Cg(2)•••Cg(8)	3,5621(17)	15,84(14)	17,85	21,30	-3,3189(11)	3,3906(13)
Cg(10)•••Cg(14)	3,6767(17)	22,59(14)	18,97	20,66	-3,4404(12)	3,4771(12)
(28): #Cg(2): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(8): C41-C42-C43-C44-C45-C46						
Cg(2)•••Cg(8)	3,7639(18)	22,10(15)	18,54	36,97	3,0071(13)	-3,5686(13)
(29): #Cg(2): N2-C7-N3-C8-C9; #Cg(4): N1-C2-C3-C4-C5-C6; #Cg(5): C8-C9-C10-C11-C12-C13; #Cg(8): C27-C28-C29-C30-C31-C32; #Cg(11): C45-C46-C47-C48-C49-C50;						
Cg(2)•••Cg(11)	3,816(3)	25,6(3)	20,0	42,3	-2,8221(17)	3,585(3)
Cg(4)•••Cg(8)	3,548(3)	19,5(2)	14,9	5,4	3,5325(18)	-3,430(2)
Cg(5)•••Cg(11)	3,797(3)	22,8(3)	20,1	14,3	-3,6804(19)	3,565(3)
(30): #Cg(2): N1-C2-N2-C3-C8; #Cg(4): N3-C9-C10-C11-C12-C13; #Cg(5): C3-C4-C5-C6-C7-C8; #Cg(9): C33-C34-C35-C36-C37-C38; #Cg(10): C39-C40-C41-C42-C43-C44						
Cg(2)•••Cg(10)	3,9093(15)	19,77(14)	27,4	45,0	-2,7664(10)	3,4695(12)
Cg(4)•••Cg(9)	3,6324(15)	20,24(13)	17,2	3,5	3,6257(9)	-3,4705(12)
Cg(5)•••Cg(10)	3,7020(17)	18,64(14)	20,7	21,1	-3,4547(12)	3,4636(12)

$\alpha$  = kąt dwuścienny pomiędzy Cg(I) oraz Cg(J);

Cg(I)-Perp = odległość do pierścienia J wzdłuż normalnej centroidy Cg(I);

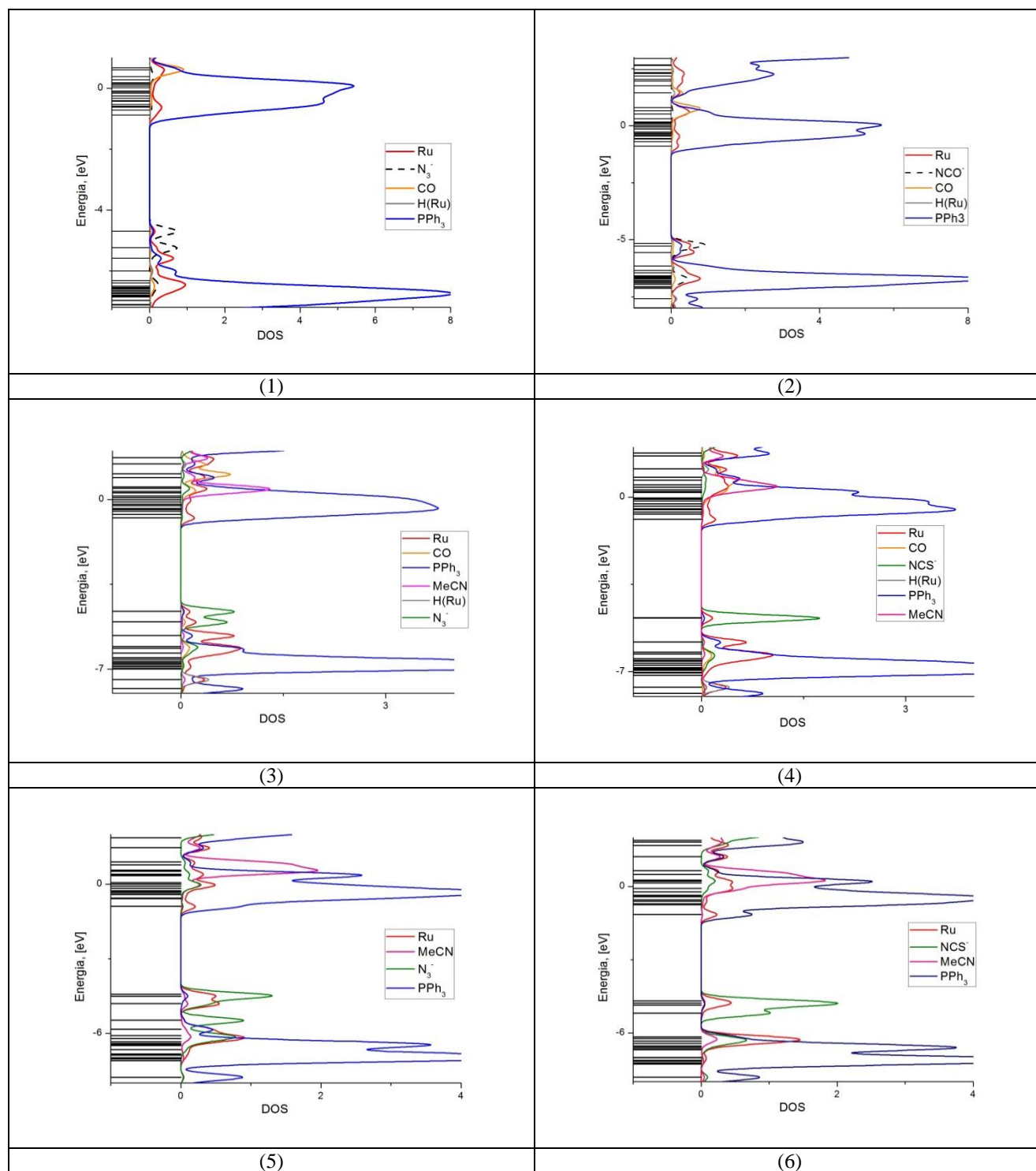
Cg(J)-Perp = odległość do pierścienia I wzdłuż normalnej centroidy Cg(J);

$\beta$  = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do pierścienia I;

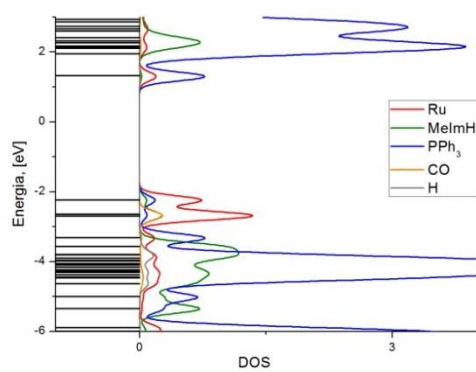
$\gamma$  = kąt pomiędzy wektorem Cg(I)→Cg(J) a normalną do pierścienia J;

Operacja/element symetrii: (a) = -x,1-y,1-z; (b) -x,-y,-z;

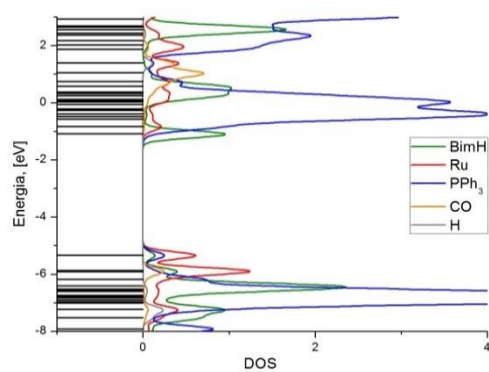
#### 4. Diagramy gęstości stanów związków koordynacyjnych rutenu(II)



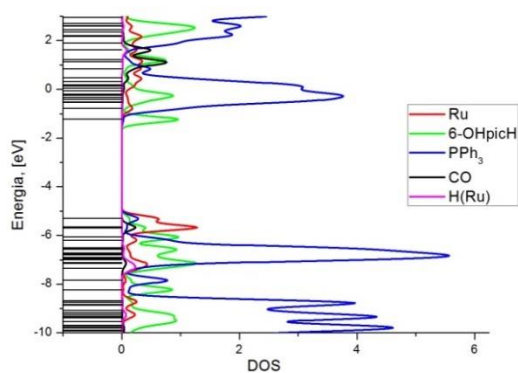




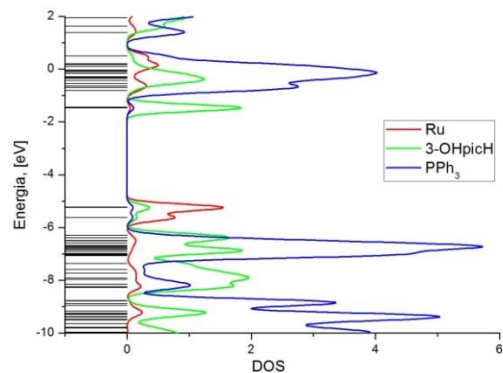
(7)



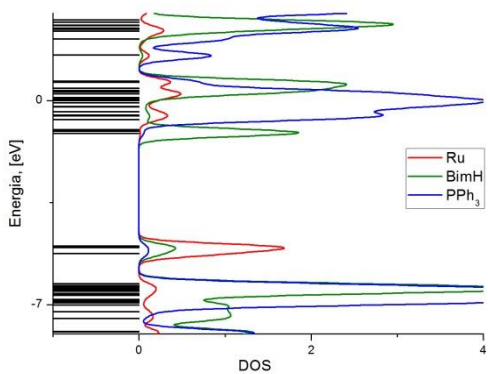
(8)



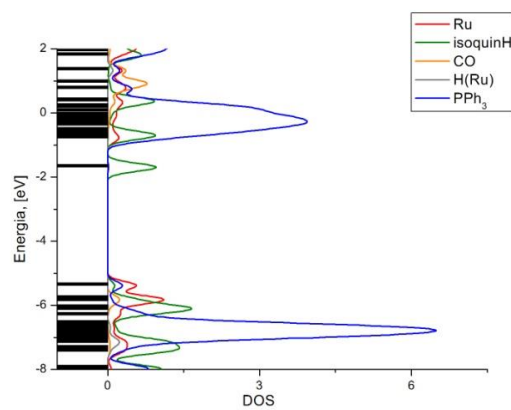
(9)



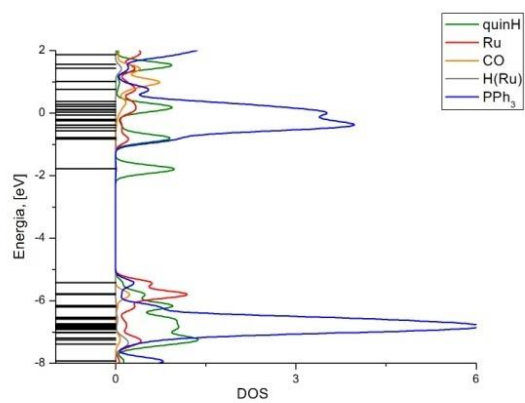
(10)



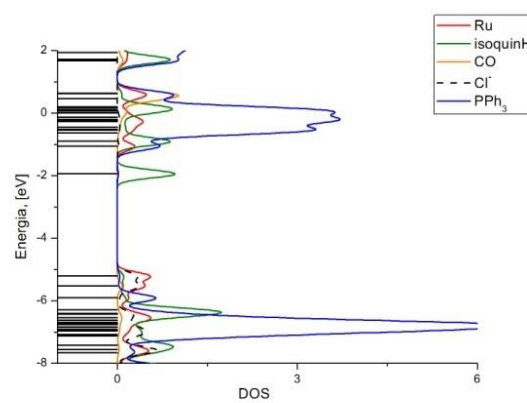
(11)



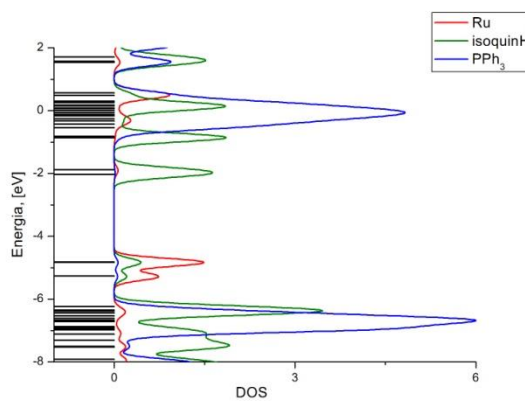
(12)



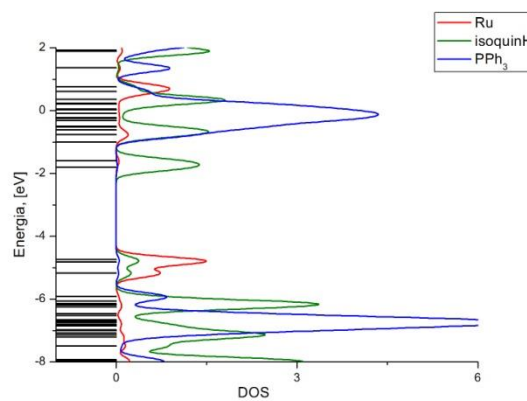
(13)



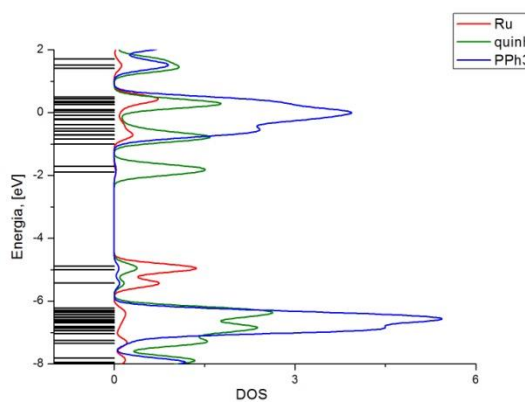
(14)



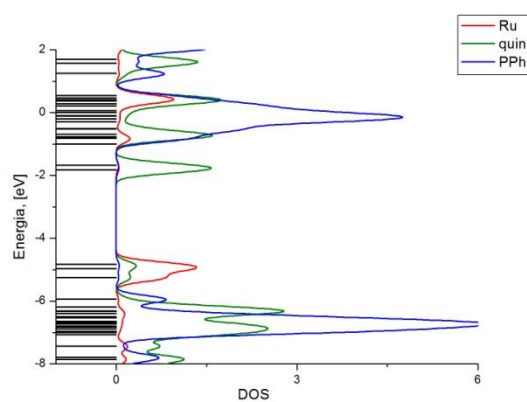
(15)



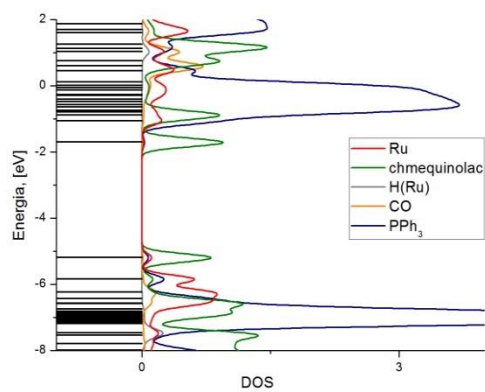
(16)



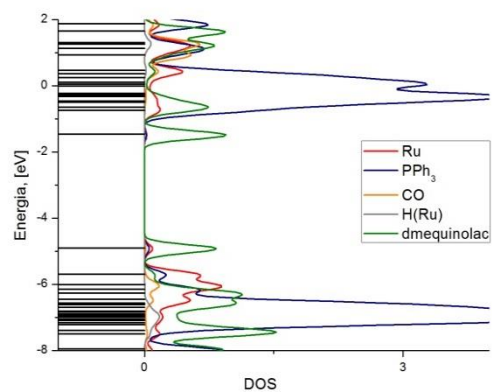
(17)



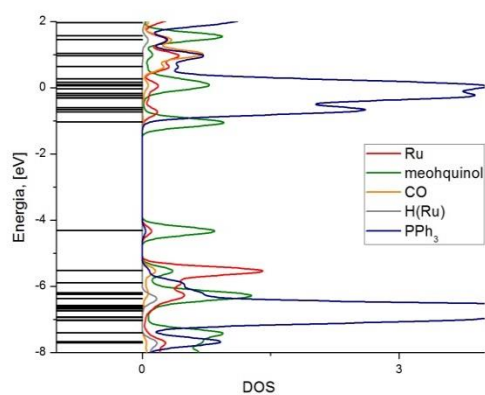
(18)



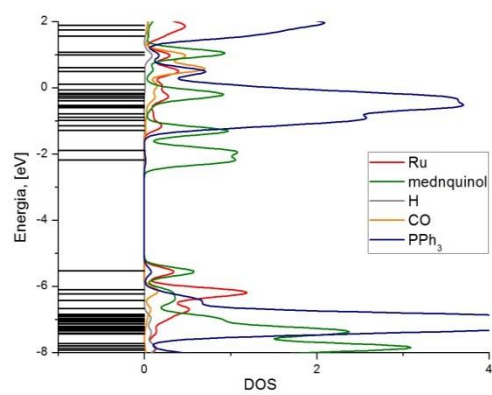
(19)



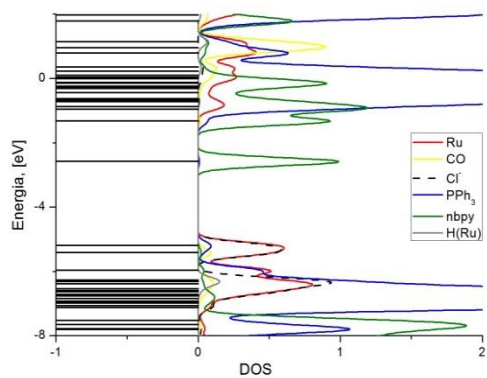
(20)



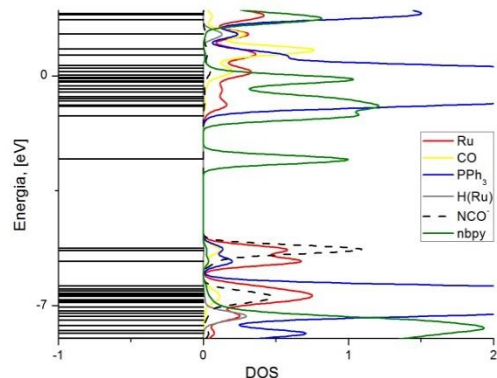
(21)



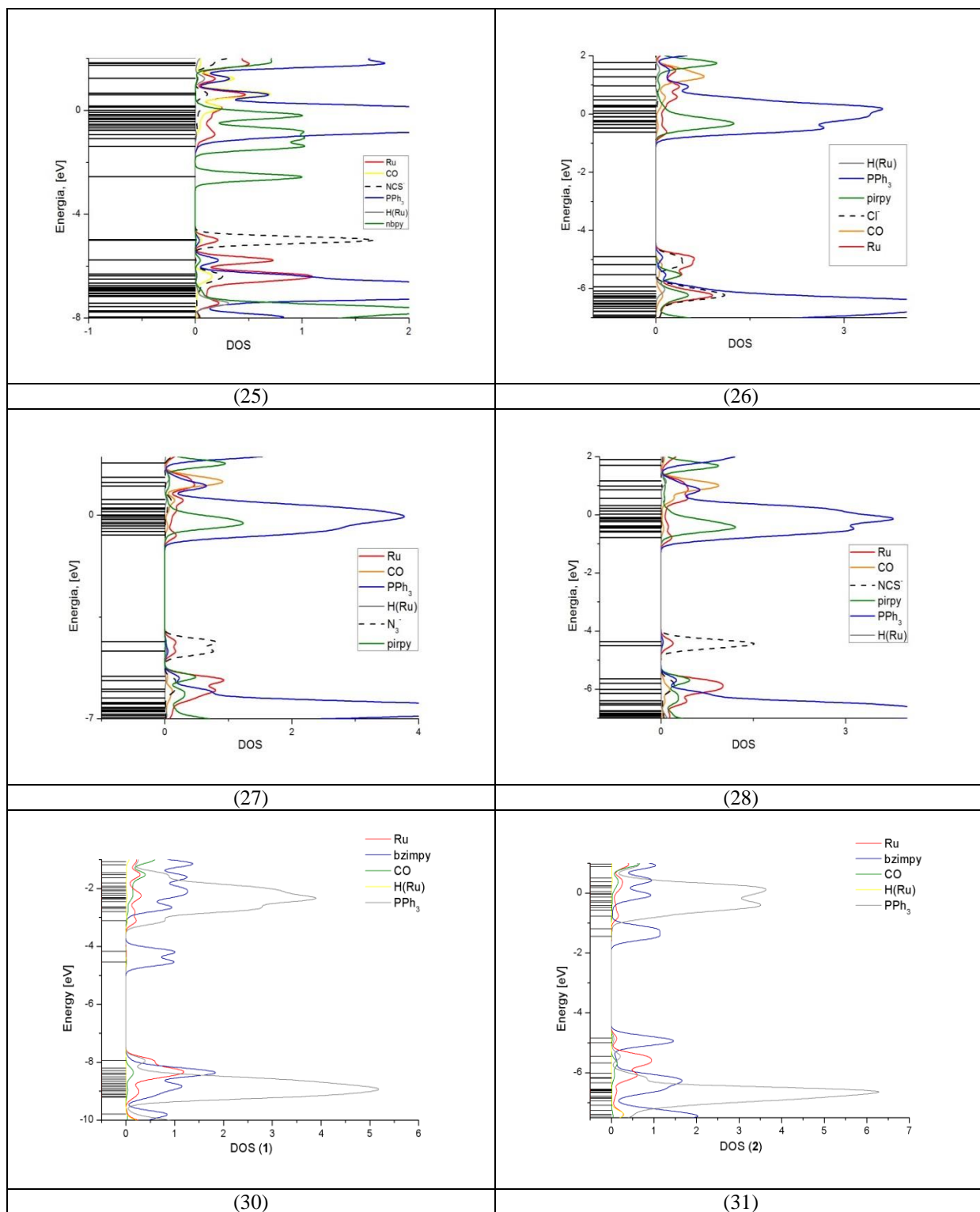
(22)



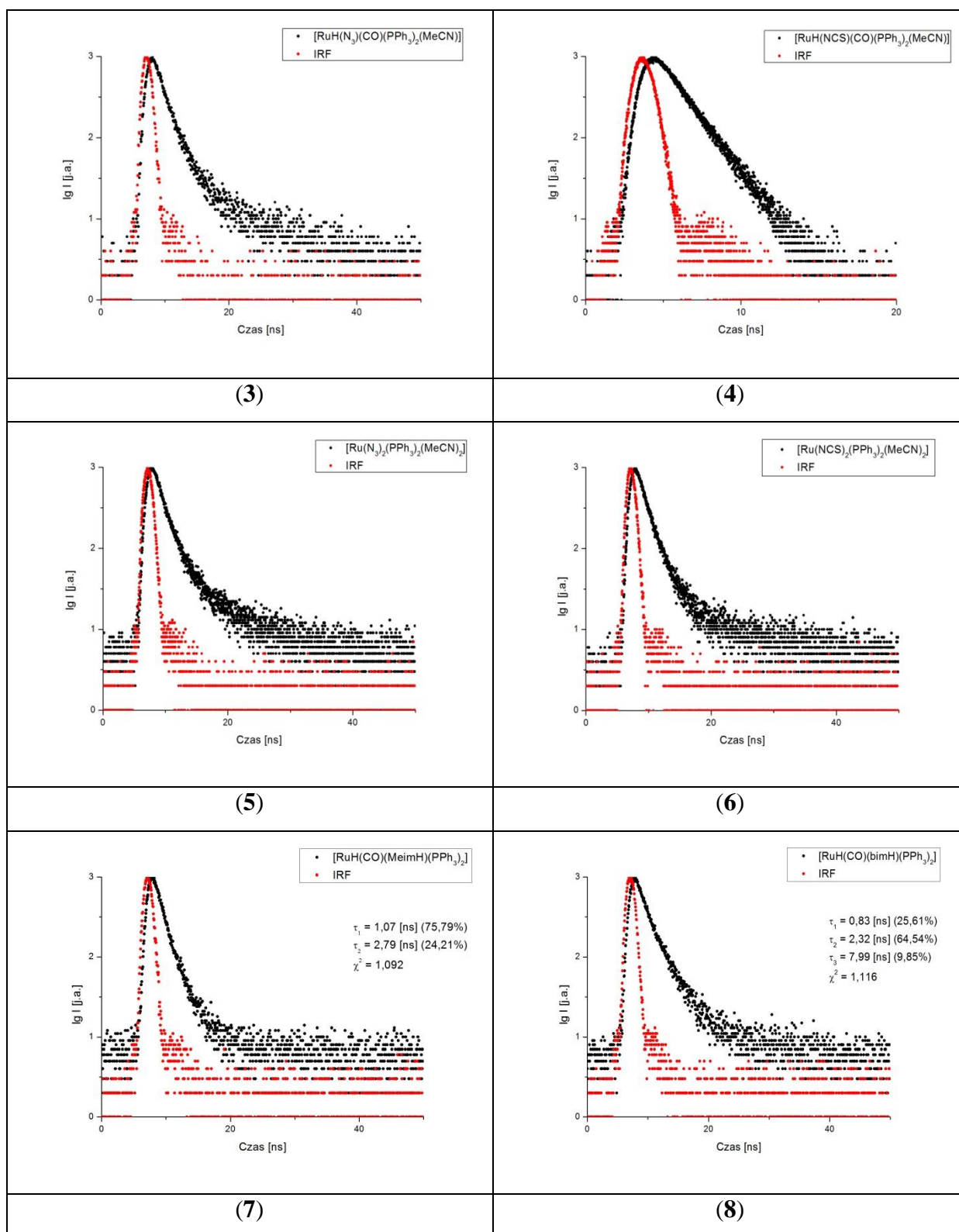
(23)

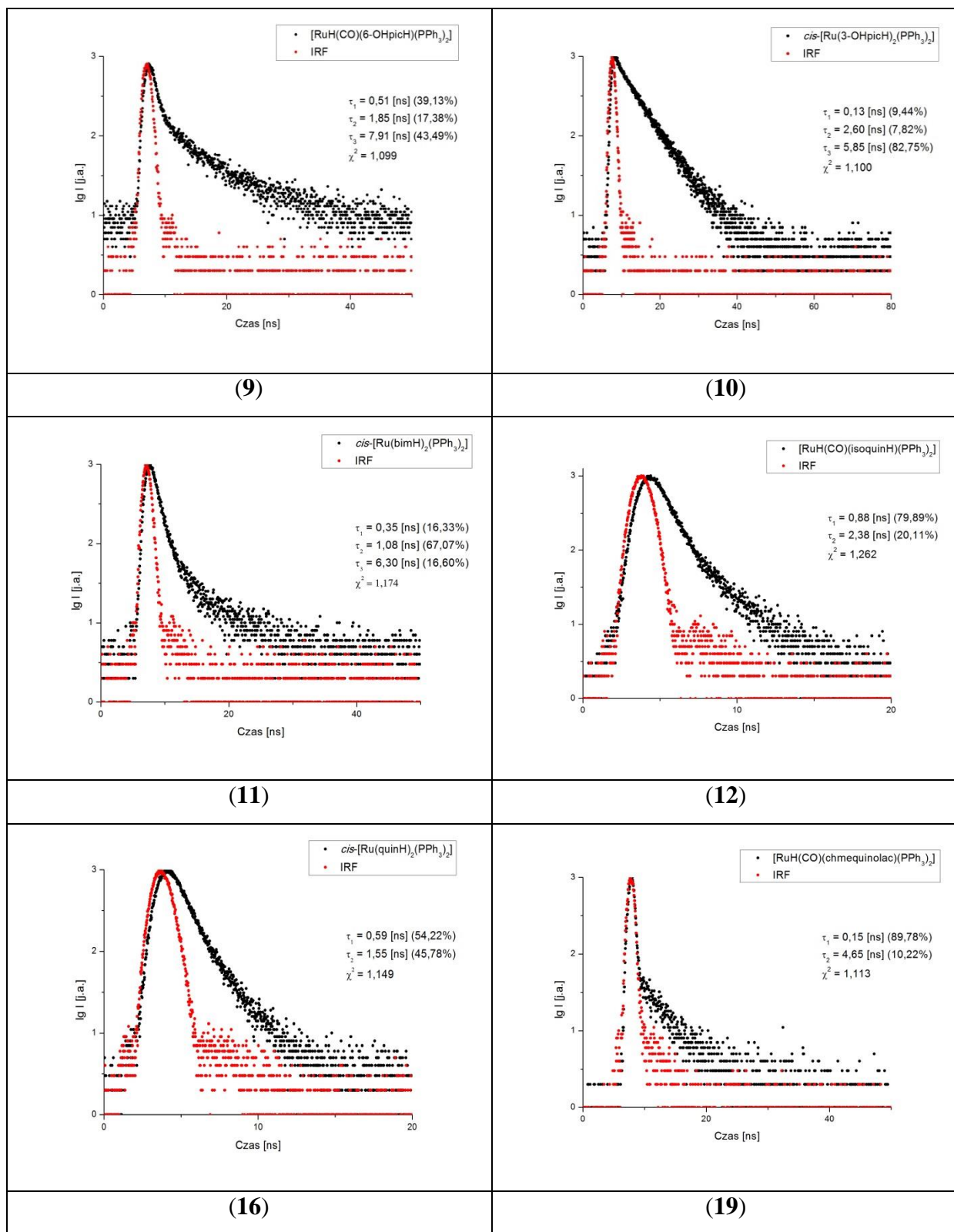


(24)

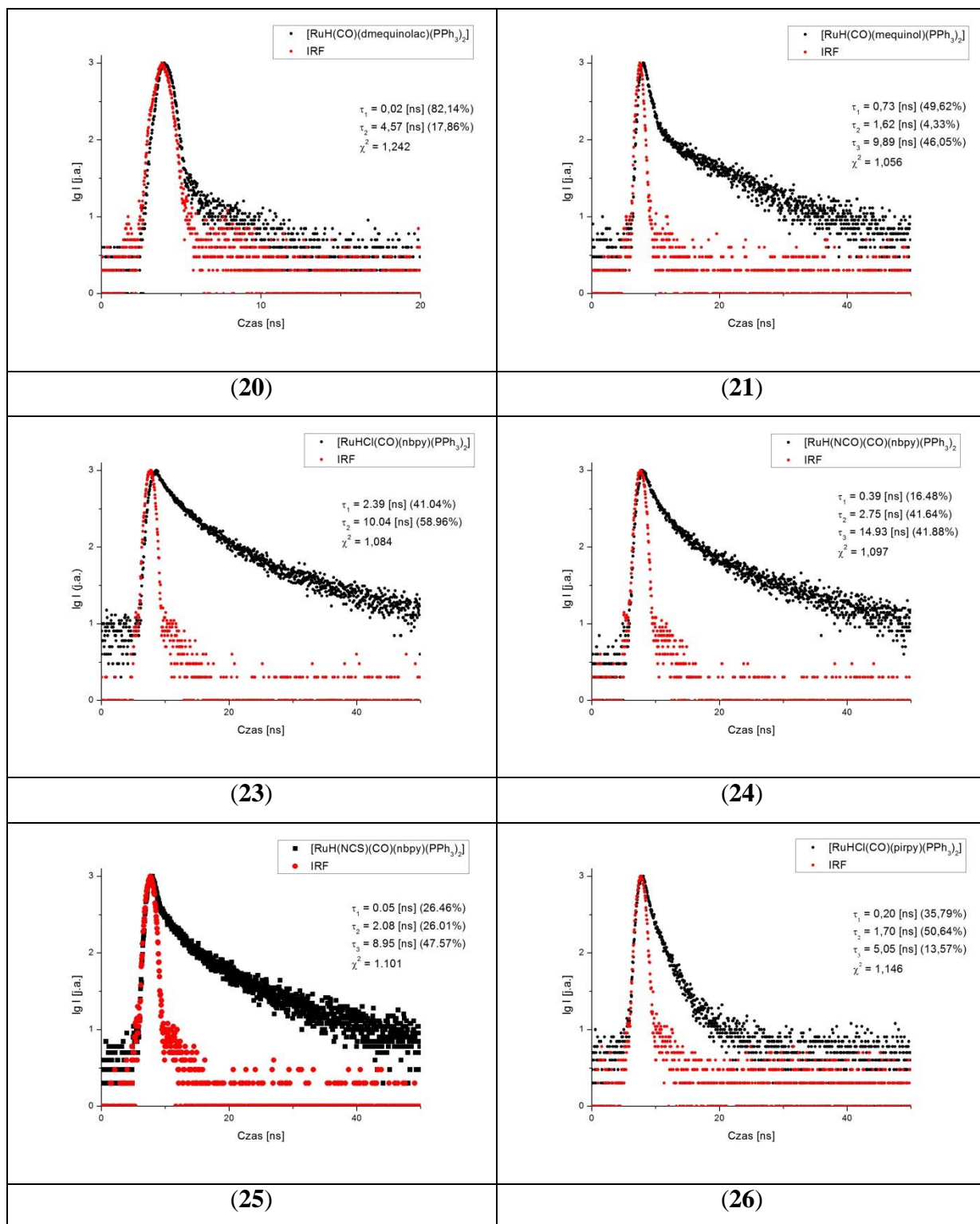


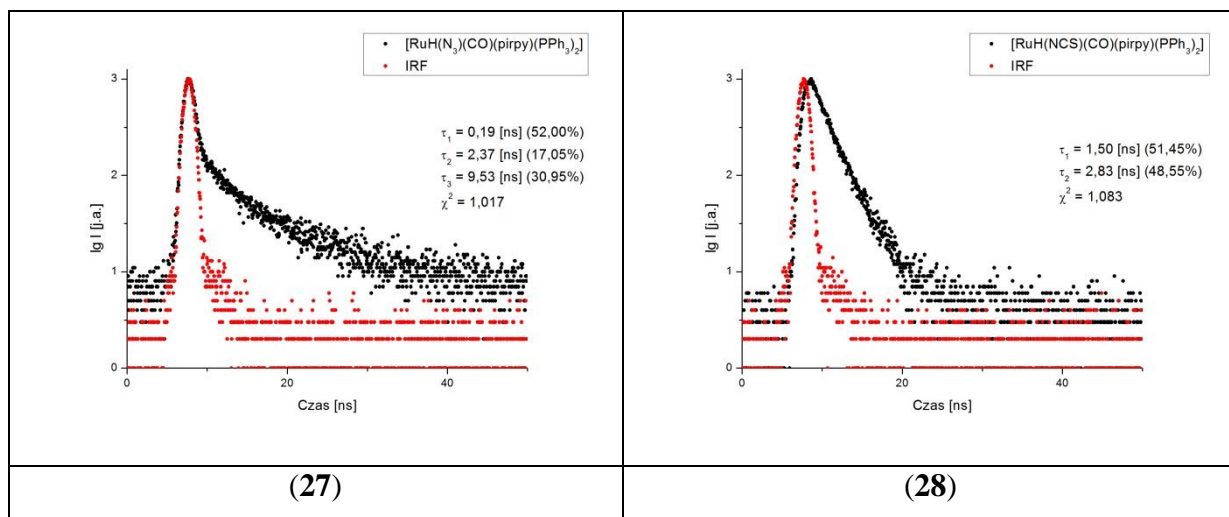
## 5. Krzywe zaniku luminescencji związków koordynacyjnych rutenu(II)



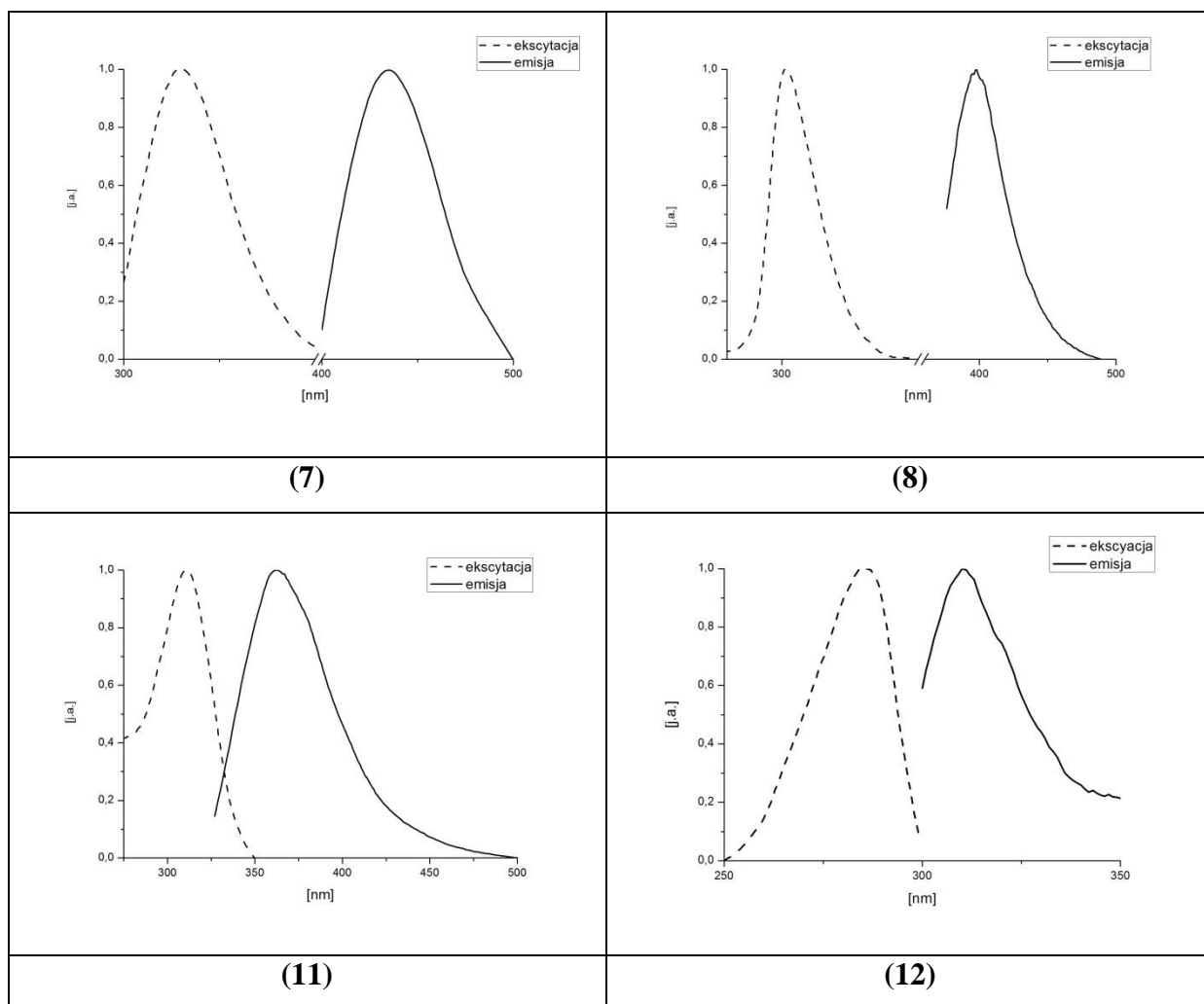




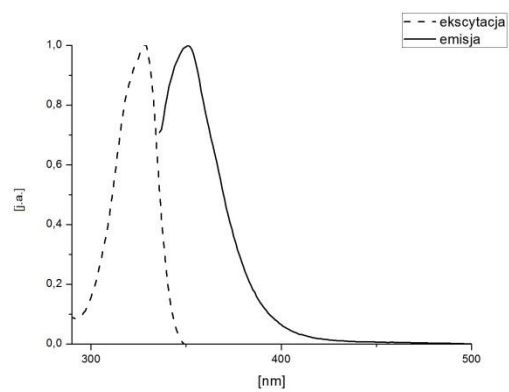




6. Widma ekscytacji i emisji związków koordynacyjnych  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{MeImH})(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (7),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{BImH})(\text{PPh}_3)_2]$  (8), *cis*- $[\text{Ru}(\text{BImH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (11),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{isoquinH})(\text{PPh}_3)_2]$  (12), *trans*- $[\text{Ru}(\text{isoquinH})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (16) w temperaturze pokojowej







(16)